



Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible.

Julien Rodriguez

► To cite this version:

Julien Rodriguez. Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible.. Autre. Université Grenoble Alpes, 2013. Français. <NNT : 2013GRENI078>. <tel-00978688>

HAL Id: tel-00978688

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00978688>

Submitted on 21 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien RODRIGUEZ

Thèse dirigée par **Dr. Pierre-Xavier THIVEL** et
codirigée par **Dr. Éric PUZENAT**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
Chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux Mécanique
Environnement Energétique Procédés Production (I-MEP²)**
et de l'**Institut de Recherche sur la Catalyse et
L'Environnement de Lyon (IRCELYON)**

Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible

Thèse soutenue publiquement le **05/12/2013**,
devant le jury composé de :

Pr. Yves WOUTERS

Professeur de l'université de Grenoble, Président

Dr. Valérie KELLER

Directrice de recherche CNRS, université de Strasbourg, Rapportrice

Pr. Christophe COUTANCEAU

Professeur de l'université de Poitiers, Rapporteur

Dr. Luc BROHAN

Chargé de recherche CNRS, université de Nantes, Examinateur

Dr. Renaut MOSDALE

Président PAXITECH, Echirolles, Membre invité

Dr. Pierre-Xavier THIVEL

Maître de conférences de l'université de Grenoble, Directeur de Thèse

Dr. Éric PUZENAT

Chargé de recherche au CNRS, université de Lyon 1, Co-encadrant



*À ma Femme,
ma Famille,
mes Amis*

Remerciements

Je remercie dans un premier temps le cluster énergie de la région Rhône-Alpes (ARC énergie) d'avoir financé ce projet de recherche. Cette thèse s'est effectuée dans une collaboration entre l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) et la Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI). Aussi, je souhaiterais remercier M. Michel LACROIX, directeur de l'institut, pour sa sympathie, son accessibilité et pour m'avoir accueilli au sein de l'IRCELYON, ainsi que M. Ricardo NOGUEIRA pour m'avoir accueilli au sein du LEPMI.

J'adresse également de sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie ainsi tout particulièrement la Dr. Valérie KELLER et le Pr. Christophe COUTANCEAU d'avoir participé à mon jury en qualité de rapporteurs. J'adresse également mes remerciements au Pr. Yves WOUTERS pour avoir présidé mon jury d'évaluation, au Dr. Luc BROHAN en tant qu'examineur et pour l'intérêt qu'il continue de porter à mon sujet de thèse, ainsi qu'au Dr. Renaut MOSDALE qui en plus de participer à mon jury, a suivi régulièrement l'avancé du projet et pour ses conseils concernant les piles à combustibles (merci également pour la bouteille d'hydrogène lors des fêtes de la science).

Je voudrais remercier mes deux encadrants au cours de ces trois années passées à leurs côtés, les Dr. Pierre-Xavier THIVEL et Dr. Éric PUZENAT. Tout d'abord, merci de m'avoir donné ma chance il y a maintenant plus de trois ans. Merci également pour vos conseils judicieux apportés tout au long de ces années, pour la liberté et la confiance que vous m'avez accordées sur la réalisation du projet. Enfin, merci pour votre disponibilité tant sur les plans administratifs que scientifiques.

Merci à Pierre-Xavier, mon directeur de thèse, pour ses compétences en électrochimie et notamment sur les piles à combustible. Merci également de m'avoir permis de découvrir l'enseignement dans le supérieur au sein de L'IUT 1 département chimie, à l'université Joseph Fourier sur Grenoble. Expérience qui s'est révélée très importante pour confirmer mes futures aspirations à la recherche et à l'enseignement. Enfin, je voudrais également le remercier pour le soutien qu'il m'a apporté tout au long de ces trois années.

Merci à Éric, mon principal encadrant, pour sa passion en sciences des matériaux et en photocatalyse qu'il n'a pas manqué de me transmettre. Merci pour sa très grande rigueur scientifique qui m'a toujours poussé à me perfectionner.

Messieurs recevez toute ma gratitude pour ces années.

J'aimerais également remercier les différentes équipes des services scientifiques de l'IRCELYON qui accomplissent un travail formidable et permettent de gagner un temps considérable. Mes remerciements vont ainsi vers Françoise BOSSELET et Yoann AIZAC (Service DRX), Pascal MASCUNAN et Noëlle CRISTIN (Service BET et analyse chimique), Laurence BUREL (Service de microscopie électronique), ce fut un véritable plaisir de travailler avec vous. Merci à mes deux stagiaires, Emeline MUMPOREZE et Marième BOUHATMI, pour le travail qu'elles ont accompli au cours de ce projet.

Je remercie également toutes les personnes que j'ai côtoyées au sein de l'IRCELYON. À commencer par ma vrai/fausse sœur Caroline RODRIGUEZ pour ces trois années passées côte à côte depuis le lancement de nos thèses jusqu'à leurs rédactions. Merci pour tous les bons moments et le soutien qu'elle m'a apporté. Merci à Adrien MEKKI-BERRADA, mon comparse de thèse que je ne suis pas prêt d'oublier, merci à Aline MONGELAZ, de m'avoir permis d'organiser et de participer aux fêtes de la science en 2011 (expérience très enrichissante) et pour son amitié. Je remercie également Chantal GUILLARD pour sa sympathie et son énergie, Frédéric DAPOZZE toujours ouvert à discussion et conseil, Daniel VILDOZO pour les bons moments (avec modération !) et les conseils prodigués, Dina LOFFICIAL pour son énergie et son soutien, et toutes les personnes que j'ai pu côtoyer (et qui ont du supporter mon rire « particulier »), Aurélie HADJ-HAISSA, Pierre-Alexandre BOURGEOIS, Martine CANTUEL, David CAZOIR, Cédric LOUSTEAU, Asma TURKI, Violaine MENDEZ, Chloé INDERMUHLE, Roumaysaa HAZIME, Alex JIMENEZ, Julien COUBLE, Sébastien ALBERT et toutes les personnes que je ne peux citer mais que je n'oublie pas !!!.

Merci à toutes les personnes que j'ai pu croiser au LEPMI pour l'accueil qui m'a été fait, bien que je m'y sois rendu moins souvent, Samuel GEORGES, Yann BULTEL, Jonathan DESEURE, et tous les membres du LEPMI.

Enfin pour terminer ces remerciements, je souhaiterais également avoir une pensée pour ma famille qui m'a toujours soutenue tout au long de mes études, et plus particulièrement à ma femme Alice, mes parents et mon frère David. Je remercie mes amis qui sont toujours restés présents malgré la distance et les années qui nous ont séparées, Léo, Marc, Mangouste, Djé, Grand Ju, Laura, Michou, Elza, Guitou, Dédé et bien d'autres.

Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre 1 Etude bibliographique	9
1 L'énergie	9
1.1 Les sources d'énergie	9
1.2 Les énergies renouvelables	12
1.3 Le stockage de l'électricité	14
2 Les piles à combustible.....	16
2.1 Généralités	16
2.2 Dégradation des PEMFC.....	21
2.3 Rendement énergétique : Comparaison PEMFC et DMFC.....	24
3 L'hydrogène vecteur d'énergie du futur ?	25
3.1 Utilisations.....	26
3.2 Les méthodes de production actuelles	27
3.3 Utilisation de l'énergie solaire	29
4 Production d'hydrogène par photocatalyse	32
4.1 Principe de la photocatalyse	32
4.2 Le photocatalyseur TiO_2	38
4.3 Les mécanismes photocatalytiques de production d'hydrogène	44
5 Positionnement de l'étude.....	50
Chapitre 2 Partie Expérimentale	51
1 Listes des produits utilisés.....	51
1.1 Réactifs	51
1.2 Catalyseur commercial	52

2	Elaboration des photocatalyseurs.....	53
2.1	Synthèse de TiO_2	53
2.2	Méthodes de dépôt du platine	54
3	Caractérisations des catalyseurs	55
3.1	Caractérisations de TiO_2	55
3.2	Caractérisations des particules de platine	60
4	Tests photocatalytiques	62
4.1	Mesures d'irradiance.....	62
4.2	Dispositif expérimental	64
4.3	Analyse des composés.....	65
5	Systèmes de conversion électrochimique de l'hydrogène	67
5.1	Caractéristiques de la pile	67
5.2	Dispositif expérimental : alimentation sous hydrogène pur	68
5.3	Méthodes de caractérisations électrochimiques.....	69
Chapitre 3 Elaboration et caractérisations de photocatalyseurs		75
1	Elaboration des photocatalyseurs (TiO_2).....	75
1.1	Mécanisme de condensation du dioxyde de titane	75
1.2	Paramètres cinétiques et thermodynamiques	83
1.3	Catalyseurs biphasiques : Anatase/Rutile	86
2	Caractéristiques chimiques et optiques des poudres (TiO_2).....	91
2.1	Présence d'espèces résiduelles liées à la synthèse (KCl)	91
2.2	Propriétés optiques des photocatalyseurs TiO_2	94
2.3	Récapitulatif des principaux photocatalyseurs obtenus.....	96
3	Dépôt du cocatalyseur : nanoparticules de Platine	97
3.1	Influence du traitement de réduction sur le support (TiO_2)	98
3.2	Caractéristiques des particules de platine	99

3.3 Efficacité du photodépôt.....	106
4 Conclusion sur l'élaboration et la caractérisation de photocatalyseurs.....	107
Chapitre 4 Production d'hydrogène par photocatalyse	109
1 Optimisation de la production d'hydrogène.....	109
1.1 Détermination de la vitesse de production en H ₂ à l'état stationnaire	109
1.2 Masse optimale de photocatalyseur.....	110
1.3 Teneur optimale de platine	111
1.4 Impact de l'agitation	113
2 Etude des réactions photocatalytiques du méthanol	114
2.1 Energie d'activation : reformage photocatalytique du méthanol	115
2.2 Etude cinétique et chimique sur le méthanol	117
2.3 Composition du gaz photocatalytique	127
3 Evolution en fonction du flux de photons.....	128
3.1 Filtres optiques utilisés.....	128
3.2 Activité photocatalytique en fonction des longueurs d'onde	129
3.3 Détermination du rendement quantique : déshydrogénation du méthanol	131
4 Choix de la méthode de dépôt du cocatalyseur (Pt).....	132
4.1 Impact de la dispersion du platine (support anatase)	132
4.2 Activité photocatalytique pour le P25	135
5 Influence du type de photocatalyseur (TiO ₂)	136
5.1 Présence de potassium résiduel.....	136
5.2 Comparaison des différents types de catalyseur	137
6 Conclusion sur la production d'hydrogène par photocatalyse	140
Chapitre 5 Alimentation d'une PEMFC par photocatalyse	143
1 Dimensionnement et montage	143
1.1 Dimensionnement du système photocatalytique.....	143

1.2 Montage expérimental du couplage	146
1.3 Protocoles de mesure	147
2 Etudes préliminaires.....	149
2.1 Optimisation du photodépôt de cocatalyseur (Pt)	149
2.2 Fonctionnement sous différents alcools	152
2.3 Détermination du rendement global du système	153
3 Performances de la PEMFC	154
3.1 Etude de la production d'hydrogène par mesure du courant limite	154
3.2 Fonctionnement en <i>dead-end mode</i> : comparaison H ₂ pur et photocatalytique	158
3.3 Comparaisons des performances et rendement	164
3.4 Etat de santé et empoisonnement.....	168
4 Validation sous irradiation solaire.....	175
5 Conclusion sur le couplage.....	179
Conclusion générale	181
Bibliographie	185

Introduction générale

La demande croissante en énergie et la raréfaction future des ressources énergétiques favorisent la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergie. Des sources d'énergies renouvelables, dont le solaire et l'éolien, peuvent apporter une solution à ces problèmes. Malgré leur abondance, il existe de nombreux verrous technologiques pour récupérer et stocker ces énergies sous la forme d'électricité. Leur intermittence, vis-à-vis des conditions climatiques, entraîne des difficultés d'utilisation, notamment pour leur incorporation à un réseau électrique. Aussi, différents systèmes de stockage électrochimique sont en cours de développement, que ce soit dans les filières des batteries ou de l'hydrogène.

L'hydrogène est un futur vecteur d'énergie envisagé pour le stockage d'électricité, via sa conversion électrochimique dans une pile à combustible. Toutefois, sa production, son stockage et sa distribution demeurent des enjeux primordiaux à son développement industriel. Si la plupart des méthodes de production d'hydrogène actuelles s'appuie sur des énergies fossiles, des méthodes en voie de développement visent à convertir l'énergie solaire directement en hydrogène. Le couplage d'un panneau solaire et d'un électrolyseur demeure la méthode la plus développée actuellement. Elle permet d'atteindre des efficacités de l'ordre de 13 % sur la conversion du rayonnement solaire en hydrogène. La photocatalyse, également en plein développement, poursuit ce même objectif. La photocatalyse est généralement utilisée pour la dépollution d'effluents liquides ou gazeux, cependant, la possibilité de convertir ces effluents en une source d'énergie, notamment sous forme d'hydrogène, demeure une alternative intéressante. La production d'hydrogène par photocatalyse est gouvernée par de nombreux facteurs.

Le premier facteur, contrôlant la cinétique de production d'hydrogène par photocatalyse, est le photocatalyseur lui-même. Le dioxyde de titane reste presque exclusivement utilisé, malgré ses limites sur l'absorption du spectre solaire. Le TiO_2 peut être polyphasique ou monophasique. Dans le cas de systèmes polyphasiques, un effet de « synergie » est supposé être à l'origine d'une amélioration de l'activité photocatalytique. Ces mécanismes ne sont toutefois pas complètement compris. La production d'hydrogène par photocatalyse suit généralement un mécanisme bifonctionnel. Le platine demeure le cocatalyseur le plus efficace, à faible teneur, pour réaliser ce type de réaction.

Introduction générale

La réaction utilisée pour produire l'hydrogène est également un paramètre important. Si les vitesses de production d'hydrogène demeurent faibles pour la réaction de coupure de l'eau, *water splitting*, avec des efficacités généralement inférieure à 1 %, l'ajout de composés organiques tels que des alcools, permet d'atteindre de meilleures efficacités de production. Toutefois, l'hydrogène produit n'est pas pur. Ce dernier peut contenir des traces d'alcool, du dioxyde de carbone et d'autres composés organiques tels que des aldéhydes.

La possibilité d'alimenter directement une pile à combustible avec de l'hydrogène produit par photocatalyse, sans étapes intermédiaires de purification, n'a pas encore été démontrée. La réalisation d'un couplage entre une pile à combustible et une production d'hydrogène par photocatalyse, permettrait ainsi d'évaluer la viabilité d'un tel système pour des applications de faibles puissances.

Cette thèse, financée dans le cadre d'un projet cluster énergie de la région Rhône-Alpes, a donc pour objectif d'évaluer la possibilité de convertir directement l'énergie solaire en électricité par l'intermédiaire de la photocatalyse. Elle se découpe ainsi en plusieurs chapitres.

Le premier chapitre, bibliographique, positionne l'étude dans le contexte énergétique actuel. Elle fait notamment un point sur les sources d'énergies et leurs stockages. Les différentes technologies de pile à combustible et leurs comportements au cours de processus d'empoisonnement sont également décrits. Les différentes utilisations et les différents procédés de production de l'hydrogène sont recensés. Enfin, l'état actuel de la production d'hydrogène par photocatalyse, notamment sur le type de photocatalyseur et les réactions photocatalytiques, a été analysé.

Le chapitre 2 décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et des protocoles, de synthèse et de caractérisation, qui ont été utilisés au cours de ce travail.

Le chapitre 3 reporte l'ensemble des résultats obtenus sur la synthèse et la caractérisation des photocatalyseurs de type Pt/TiO₂, élaborés. Une méthode de synthèse par voie hydrothermale a été utilisée pour synthétiser différents types de TiO₂ avec différentes compositions et structures cristallines, en ajustant les paramètres de synthèse tels que le pH, la présence de chlorure de potassium, la température ou la durée du traitement hydrothermal. Différentes méthodes de dépôt du cocatalyseur ont également été utilisées, telles que le photodépôt, l'imprégnation à échange d'ions et l'imprégnation à humidité naissante. Une attention particulière a été portée sur la distribution en taille et la morphologie des

nanoparticules de platine à la surface du TiO_2 , en fonction de la méthode de dépôt et du support utilisés.

Le travail regroupé dans le chapitre 4 concerne l'étude des performances des différents photocatalyseurs synthétisés. En particulier, les conditions de production optimales de l'hydrogène ont été recherchées et les espèces susceptibles de se retrouver dans l'hydrogène produit identifiées. Le méthanol a été choisi comme molécule modèle pour la production d'hydrogène par photocatalyse, par rapport à ses bonnes performances sur la vitesse de production et ses sous-produits, bien représentatifs des différentes espèces susceptibles d'être présentes en phase gaz. Ainsi, les réactions de déshydrogénation et reformage photocatalytique du méthanol ont fait l'objet d'une attention particulière. Les différents photocatalyseurs préparés précédemment ont été testés sur la réaction de déshydrogénation du méthanol. À l'issue de cette étude, le photocatalyseur obtenant la meilleure activité photocatalytique a été sélectionné pour réaliser le couplage avec la pile à combustible.

Suite aux résultats précédents, un dispositif photocatalytique a été dimensionné et mis en place pour produire suffisamment d'hydrogène et alimenter une pile à combustible à membrane échangeuse de proton, fonctionnant en respiration. Les résultats sont synthétisés dans le chapitre 5. Le rendement de conversion des photons UV disponibles en hydrogène dans le dispositif a été évalué. L'impact des impuretés présentes dans l'hydrogène photocatalytique sur les performances de la pile a été suivi au cours de son utilisation et de son vieillissement à long terme. Finalement, la possibilité de convertir directement l'énergie solaire en énergie électrique, par l'intermédiaire de la photocatalyse, a été déterminée.

Chapitre 1 Etude bibliographique

Croissance démographique, développement et besoins énergétiques ont toujours été reliés au cours de l'histoire. La recherche de nouvelles sources d'énergie aura notamment contribué à une hiérarchisation et une dissémination des populations dans toutes les régions du monde¹. Le contexte énergétique actuel qui se situe dans une contradiction entre une croissance démographique importante et une nécessité de réduire les émissions de polluants sera abordé dans une première partie. Un état de l'art des différentes technologies de pile à combustibles permettant la génération d'électricité sera alors développé. Les méthodes de génération d'hydrogène, notamment à partir d'énergie solaire, et sa production par photocatalyse feront l'objet d'une attention particulière.

1 L'énergie

Les sources d'énergie ont énormément évolué au cours de l'histoire, passant essentiellement de la biomasse avec les utilisations successives, et toujours actives, du bois, du charbon et du pétrole, à des sources radioactives ou renouvelables telles que l'éolien et l'hydraulique. L'électricité est la forme d'énergie la plus couramment employée actuellement, encore faut-il la générer et/ou la stocker. Les avantages et inconvénients des différentes sources d'énergie actuellement utilisées, ainsi que des sources d'énergie dites « renouvelables » ont été identifiés dans cette première partie.

1.1 Les sources d'énergie

Actuellement, les sources d'énergie sont variées, allant du charbon à l'énergie nucléaire en passant par l'hydro-énergie et de multiples énergies renouvelables. La répartition des sources d'énergie primaire dans notre monde est illustrée par la Figure 1.1. Il existe une grande variété de sources d'énergie primaire avec une grande disparité sur leur utilisation en fonction des régions du monde. Les sources d'énergie sont en effet bien souvent liées aux ressources géographiques d'un pays et à l'orientation politique de ce dernier. Ainsi, en Asie, la Chine et l'Inde qui sont deux pays en voie de développement vont privilégier l'emploi du charbon qui est plus économique malgré ses rejets (CO₂, particules, ...). Tandis qu'en Europe ou en Amérique, les enjeux s'orientent sur une baisse des émissions de gaz polluants, entraînant le développement d'autres sources d'énergie (énergies renouvelables, hydroélectricité, ...).

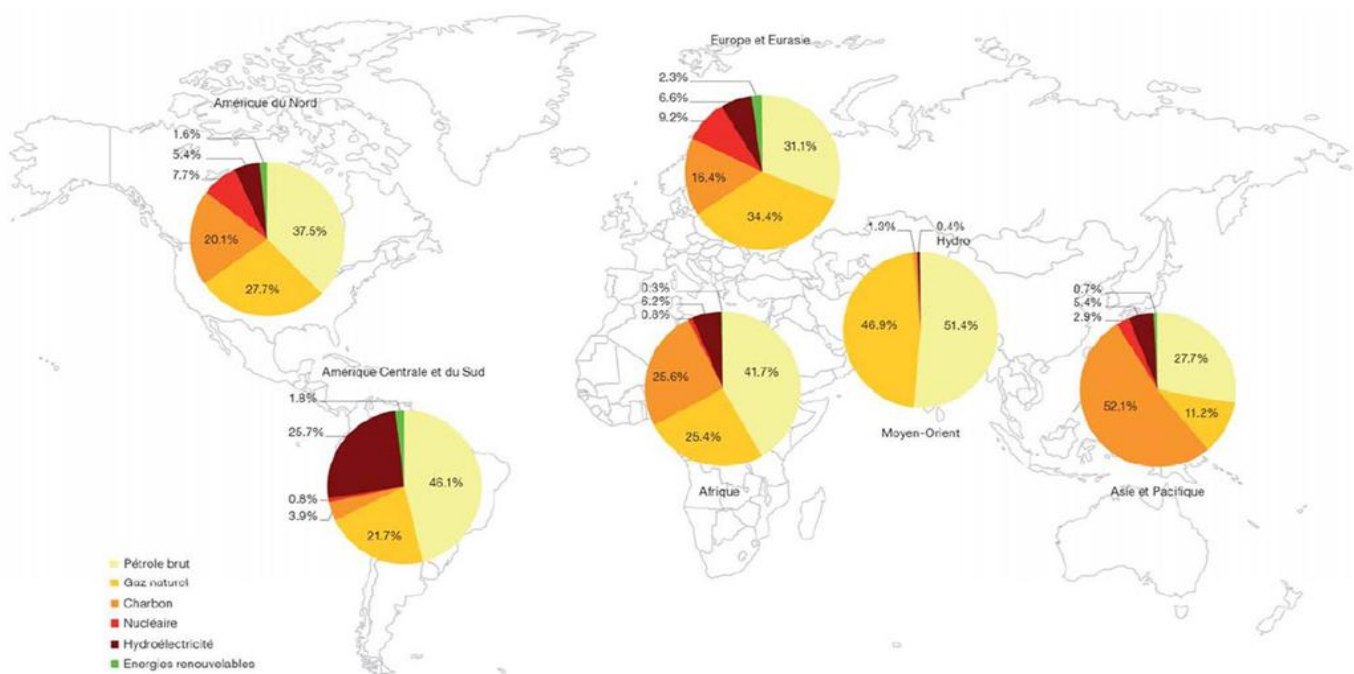


Figure 1.1 : Répartition des sources d'énergie dans le monde (fin 2010)^{2,3}

Si les sources d'énergie sont variées, il n'en demeure pas moins que trois d'entre elles sont principalement utilisées à travers le monde. Ces sources sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Ces trois énergies fossiles sont issues de phénomènes de dégradation de composés organiques (végétaux, bactéries, ...) dans des milieux anaérobies qui se sont étalés sur des millions voire des centaines de millions d'années. Le nucléaire, quand à lui, est surtout développé en Europe et en Amérique du Nord. Il est même la principale source d'énergie électrique en France, à plus de 80 %. Le Tableau 1.1 reporte les caractéristiques des principales sources d'énergie primaire utilisées actuellement.

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principales sources d'énergie primaire utilisées actuellement^{4,5}

Source d'énergie	Pétrole	Charbon	Gaz naturel	Nucléaire
Applications	Transport, Pétrochimie (plastiques, peintures, cosmétiques, ...)	Production d'électricité (centrale thermique), Industrie (métallurgie, pharmaceutique,...)	Chauffage, Production d'électricité, Transport	Production d'électricité
Densité énergétique massique* (MJ.kg ⁻¹)	42 - 44	25 - 30	38 - 50	70.000.000 - 90.000.000
Densité énergétique volumique* (MJ.L ⁻¹)	32 - 35	40 - 48	$2,7.10^{-2} - 3,6.10^{-2}$	1.356.000.000 - 1.731.000.000
Principaux rejets	CO ₂ , Soufre, Oxydes d'azote, Particules	CO ₂ , Soufre, Oxydes d'azote, Particules	CO ₂ , Oxydes d'azote	Déchets radioactifs
Coût moyen en France entre 1990 et 2011 (c€.kWh ⁻¹)	4,8 – 8,9	1,5 – 6,8	3,2 – 9,2	7,2 – 11,6
Avantages	Forte densité énergétique, Facile d'utilisation (liquide)	Encore abondant, Accessible à de nombreux pays, Facile d'utilisation (solide)	Moins émetteur de CO ₂ que le pétrole et le charbon, Bon rendement énergétique	Pas d'émission de CO ₂ , Très forte densité énergétique
Inconvénients	Réserves très localisées, Très polluant (de l'extraction à l'utilisation en passant par le transport)	Très polluant (impuretés et fortement émettrice de CO ₂), Conditions d'extraction difficile (mines)	Difficile à utiliser (gaz), Inodore et inflammable, Emetteur de CO ₂	Déchets à longue durée de vie et sans moyen de traitement efficace, sentiment d'insécurité

* Dépend de la composition ou des ajouts éventuels à la source d'énergie

Ces sources d'énergie présentent des problèmes de pollution à différentes échelles. Le dioxyde de carbone (CO₂) formé par la consommation des énergies fossiles est en grande partie responsable du réchauffement climatique par augmentation de l'effet de serre⁶. D'autres gaz plus nocifs sont également générés par l'emploi de ces sources d'énergie (Tableau 1.1). L'énergie nucléaire présente des densités énergétiques massiques et volumiques bien supérieures aux autres sources d'énergie, toutefois aucun traitement efficace ne permet d'éliminer les déchets radioactifs générés. Par ailleurs, ces énergies fossiles sont présentes sur terre en quantités finies.

La Figure 1.2 présente une estimation de la durée d'utilisation restante pour ces énergies fossiles dans le monde, en prenant en compte l'augmentation de la consommation énergétique mondiale. Ainsi, il reste entre 50 à 100 ans d'utilisation pour le pétrole et le gaz naturel et entre 100 à 200 ans pour le charbon.

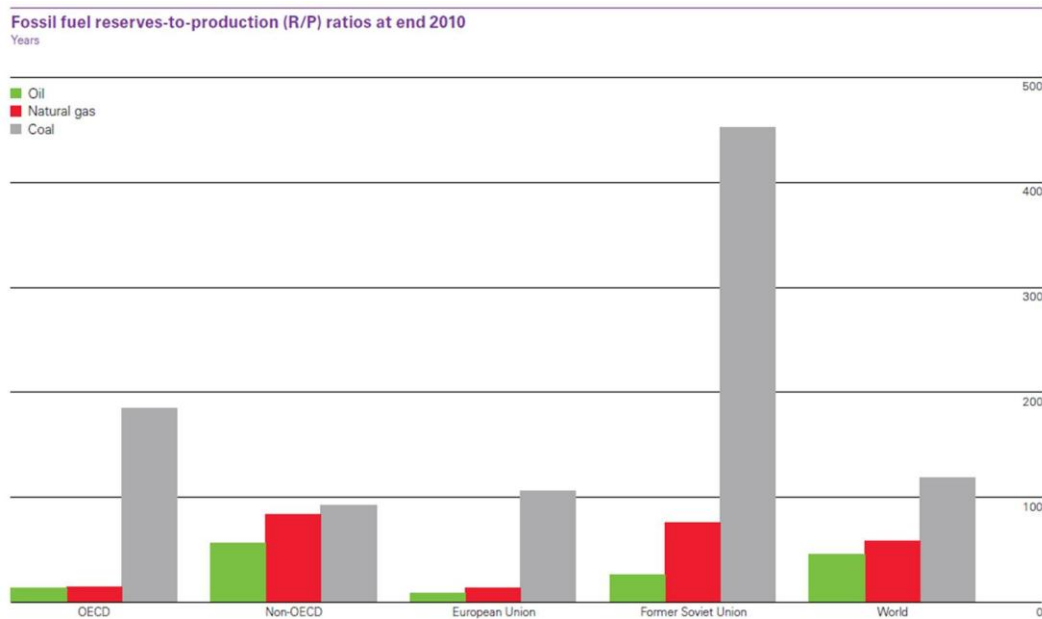


Figure 1.2 : Estimation du temps restant d'utilisation pour les énergies fossiles (fin 2010)²

Par conséquent, les enjeux énergétiques actuels s'orientent sur l'élimination et le remplacement progressif de ces sources d'énergie primaire par des sources essentiellement renouvelables.

1.2 Les énergies renouvelables

De nombreux économistes essayent de prévoir la part que prendra chaque source d'énergie dans le futur⁷. Le futur énergétique est ainsi décrit par de nombreux scénarios tenant comptes les différentes politiques énergétiques et les croissances démographiques. Toutes ces prévisions sont toutefois en accord sur un point, la part qu'occupent les énergies fossiles dans le paysage énergétique va forcément diminuer dans les années à venir (Figure 1.3).

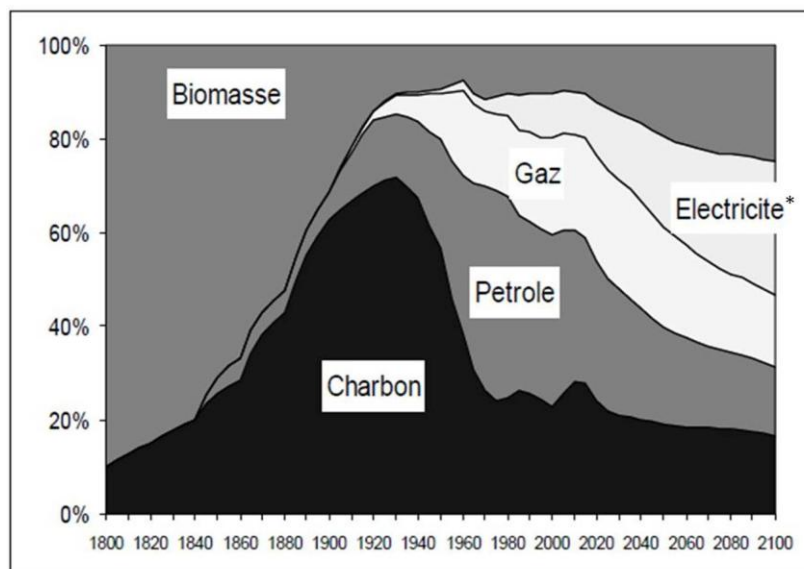


Figure 1.3 : Part des énergies dans le monde 1800-2100 (scénarios 550)⁷

* Electricité prend en compte la plupart des énergies renouvelables et nucléaires

De nombreuses sources d'énergie à la fois renouvelable et non polluantes sont déjà utilisées pour certaines, et en voie de développement pour d'autres. Le Tableau 1.2 récapitule les principales caractéristiques de ces différentes technologies.

Tableau 1.2 : Principales caractéristiques des différentes sources d'énergie renouvelables^{2,4,5}

Source d'énergie	Applications	Etat de la technologie	Coût moyen en France (c€/kWh ⁻¹)	Avantages	Inconvénients
Hydraulique	Production d'électricité	Déjà fortement utilisée (≈ 17 % de la production mondiale)	7 - 15	Pas de rejet de CO ₂ ,	Inondation des terres, Disponibilité géographique, Déplacement des populations
Géothermie	Chauffage, Production d'électricité	4 ^{ème} source d'énergie renouvelable dans le monde	20 - 28	Pas de rejet de CO ₂ , Discrétion visuelle et sonore	Coût et aménagement important
Biomasse	Chauffage, Transport, Production d'électricité	Bien développée notamment avec l'emploi de biocarburant	8 - 17	Traitement et destruction des déchets organiques	Déforestation, Rejet de CO ₂ (bien que neutre en terme d'émissions)
Eolien	Production d'électricité	2 ^{ème} source d'énergie renouvelable dans le monde	8 - 13	Aucune pollution émise, Economique	Intermittence, Impact visuel et sonore
Solaire	Production d'électricité, Chauffage	La moins utilisée des principales technologies	11 - 42	Aucune pollution émise, Idéal pour des sites isolés	Intermittence, Coût et rentabilité énergétique (liée à sa production)

Ces sources d'énergie n'ont malheureusement pas que des avantages. Leur coût est globalement plus élevé ($\geq 10 \text{ c}\text{€}.\text{kWh}^{-1}$) que celui des principales sources actuelles ($\leq 10 \text{ c}\text{€}.\text{kWh}^{-1}$). Cependant, quelques investissements pourraient leur assurer une viabilité économiques notamment par la création d'emploi⁸. L'intermittence de leur production est également un inconvénient majeur, particulièrement pour les filières éoliennes et solaires. Ainsi, la production d'électricité ne se fait pas toujours en bonne adéquation avec les besoins énergétiques et rend difficile l'inclusion de ces productions à un réseau électrique. Le stockage de l'électricité permettrait donc de résoudre ce problème.

1.3 Le stockage de l'électricité

L'intermittence de certaines sources d'énergie renouvelables conduit au développement de systèmes de stockage efficaces. L'électricité peut, entre autres, être stockée sous une forme chimique. Il existe actuellement deux moyens pour réaliser ce stockage chimique, les batteries et l'hydrogène.

1.3.1 Les batteries

Les batteries, aussi appelées "accumulateurs électrochimiques", sont des réservoirs d'énergie permettant de stocker l'électricité grâce à des réactions électrochimiques. Les performances énergétiques des accumulateurs dépendent de la nature des technologies, des sollicitations imposées par le système, ainsi que des conditions ambiantes⁹. Il existe une grande variété de batteries primaires (non rechargeable) et secondaires (rechargeable)^{9,10}. On retrouve ainsi, principalement des technologies de type Zn-MnO₂ pour les batteries primaires. Concernant les batteries secondaires, on retrouve les batteries au plomb, au Nickel (Ni-Cd, ...) et Lithium-ion. Les batteries ont déjà des applications dans de nombreux systèmes portables et dans les transports.

Parmi les différentes technologies existantes, les batteries lithium-ion permettent de répondre aussi bien aux faibles qu'aux forts régimes de charge et de décharge. Cela fait de ces technologies des candidats particulièrement intéressants pour une large gamme d'applications. Si l'électrode négative est souvent constituée de graphite (Li_xC₆), l'électrode positive peut être constituée de différents matériaux (Li_{1-x}FePO₄, Li_{1-x}CoO₂, ...).

Bien que ces technologies suscitent un très grand intérêt dans de nombreuses applications, elles possèdent également de nombreuses limites. La densité énergétique massique des batteries est en moyenne de 0,5 MJ.kg⁻¹. Cette dernière est faible vis à vis des

principales sources d'énergie actuelles ($\geq 20 \text{ MJ.kg}^{-1}$, Tableau 1.1) et va limiter leurs applications potentielles, notamment dans le transport. La durée de vie des batteries (cyclabilité), les coûts, le temps de charge et le recyclage (risques de pollution) sont autant de contraintes dont il faut tenir compte lors de l'emploi de ce type de système de stockage électrochimique.

1.3.2 L'hydrogène

Un autre moyen de conserver cette énergie intermittente est de la stocker sous forme d'hydrogène. En effet, l'hydrogène, et plus précisément son utilisation dans une pile à combustible, permet de restituer l'électricité au gré des besoins. Cette utilisation présente également l'avantage de ne rejeter que de l'eau. Le Tableau 1.3 donne les différentes caractéristiques de l'hydrogène.

Tableau 1.3 : Caractéristiques de l'hydrogène

Molécule	Masse molaire (g.mol^{-1})	Densité énergétique massique (MJ.kg^{-1})	Densité énergétique volumique (MJ.L^{-1})
H_2	2,0	120	0,0108 à 1 bar et 5,6 à 700 bar

L'hydrogène possède une densité énergétique massique (120 MJ.kg^{-1}) bien supérieure à celle des batteries ($0,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$), ainsi que des carburants actuellement utilisés dans les transports (44 MJ.kg^{-1} , Tableau 1.1). L'hydrogène est toutefois un gaz inflammable et explosif, ce qui le rend plus difficile à manipuler, d'autant qu'il possède une très large gamme d'explosivité (entre 4 % et 75 % volumique dans l'air). Toutefois, sa très faible masse volumique ($0,09 \text{ kg.m}^{-3}$) lui procure une densité énergétique volumique très faible ($0,0108 \text{ MJ.L}^{-1}$) vis-à-vis des batteries (3 MJ.L^{-1}) et carburants actuels (35 MJ.L^{-1}). Bien que l'on puisse le stocker dans des bouteilles sous de très haute pression (700 bars)^{11,12} ou sous sa forme liquide¹¹ pour augmenter sa densité énergétique volumique ($5,6 \text{ MJ.L}^{-1}$), son stockage dans différents types de matériaux demeure l'objet de nombreux travaux de recherche. Parmi ces matériaux on retrouve de nombreux hydrures métalliques ou complexes^{13,14}, ainsi que des matériaux carbonés^{15,16}.

L'utilisation d'énergie solaire pour la production d'hydrogène par photocatalyse pourrait être une réponse aux problématiques énergétiques actuelles.

2 Les piles à combustible

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène a été mise en avant dès 1839 par Christian Friedrich Schönbein. Cette même année, Sir William Robert Grove met en évidence l'électrolyse de l'eau en hydrogène et oxygène. Il suggère que la réaction est réversible et construit la première pile à combustible pour le démontrer¹⁷. C'est seulement à partir du milieu du XX^{ème} siècle que cette technologie va véritablement se développer, son principal défaut étant son coût trop élevé¹⁸. L'évolution des matériaux et des progrès techniques ont toutefois permis d'abaisser le prix du kW au cours des ans, passant ainsi de 93 \$.kW⁻¹ en 2007 à 61 \$.kW⁻¹ en 2009. L'objectif reste d'atteindre 30 \$.kW⁻¹ en 2015¹⁹.

2.1 Généralités

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique et chaleur. L'assemblage membranaire d'une pile à combustible est constitué de plusieurs couches (anode-électrolyte-cathode) qui constitue un élément. Un « stack » est composé d'un empilement d'éléments reliés par l'intermédiaire de plaques bipolaires et permet d'obtenir des tensions plus élevées qu'un simple élément²⁰.

2.1.1 Les différentes technologies

Il existe de nombreuses technologies de piles à combustible²⁰ qui se différencient par l'électrolyte utilisé, leur température de fonctionnement ou le type de combustible. Toutes ces piles utilisent l'oxygène en comburant à la cathode. Certaines technologies utilisent directement l'oxygène de l'air à la cathode. Lorsque la convection est naturelle, la pile est dite fonctionnant en « respiration »^{21,22}.

De nombreux dispositifs différents existent, les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC)²³ et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)^{24,25} pour les technologies à haute température. Ces piles sont préférentiellement utilisées dans des applications stationnaires ainsi que pour la cogénération de certains produits chimiques²⁶. Pour des applications portables, les piles à combustible à faible température de fonctionnement, telles que les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)²⁷, les piles à combustible au méthanol direct (DMFC)²⁸ ainsi que les piles à combustible alcalines (AFC)²⁹ seront privilégiées. Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC) fonctionnent à des températures intermédiaires. Le Tableau 1.4 reporte les avantages et inconvénients de chaque type de pile à combustible.

Tableau 1.4 : Caractéristiques des différents dispositifs de pile à combustible^{18,20,23-29}

Type de pile à combustible	Electrolyte	Ion transféré	Température (°C)	Combustible	Avantages	Inconvénients
MCFC	$\text{LiCO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$	CO_3^{2-}	600 à 800	H_2 et CO	Forte chaleur exploitable	Température de fonctionnement élevée, Long temps de démarrage, Durée de vie
SOFC	Zircone stabilisé (ZrO_2) et Yttrium (Y_2O_3)	O^{2-}	600 à 1000	H_2 , CO et CH_4	Nombreux combustibles, Forte chaleur exploitable, Bon rendement (80 %)	Température de fonctionnement élevée, Long temps de démarrage
PEMFC	Membrane polymère (Nafion)	H^+	30 à 120	H_2	Démarrage rapide, Insensible au CO_2 , Large spectre de puissance	Empoisonnement au CO (>10 ppm) et S (>0,1 ppm), Haute pureté H_2
DMFC	Membrane polymère	H^+	20 à 120	CH_3OH	Démarrage rapide, Combustible liquide	Rendement faible (20%), *Rejet de CO_2
PAFC	Acide phosphorique (H_3PO_4)	H^+	160 à 220	H_2	Facile à fabriquer, Bonne stabilité (plus résistante au CO <2%)	Sensible au S, Long temps de démarrage, Régénération (H_3PO_4)
AFC	Solution KOH/NaOH	OH^-	60 à 90	H_2	Démarrage rapide, Bon marché	Sensible au CO_2 : ne fonctionne pas en respiration

* Le rejet de CO_2 n'est pas un vrai inconvénient vis-à-vis de la grande majorité des méthodes de production d'hydrogène actuelles qui rejettent du CO_2 (cf : Chapitre 1, 3.2).

La PEMFC présente de nombreuses applications sur une large gamme de puissance, fonctionne à température ambiante et démarre rapidement, son principal défaut étant la grande pureté de l'hydrogène requis. Cette pile constitue donc un parfait sujet d'étude pour le couplage avec l'hydrogène photocatalytique.

2.1.2 Principe de fonctionnement des PEMFC

Les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) sont constituées comme les autres piles à combustible d'un électrolyte, de deux électrodes et de couches de diffusion pour permettre aux gaz d'atteindre les électrodes. La Figure 1.4 représente toutes les

couches successives qui constituent l'assemblage membranaire d'une PEMFC. Si la pile est capable d'utiliser l'oxygène provenant de l'air à la cathode, il faut cependant lui fournir un hydrogène très pur à l'anode pour assurer son bon fonctionnement.

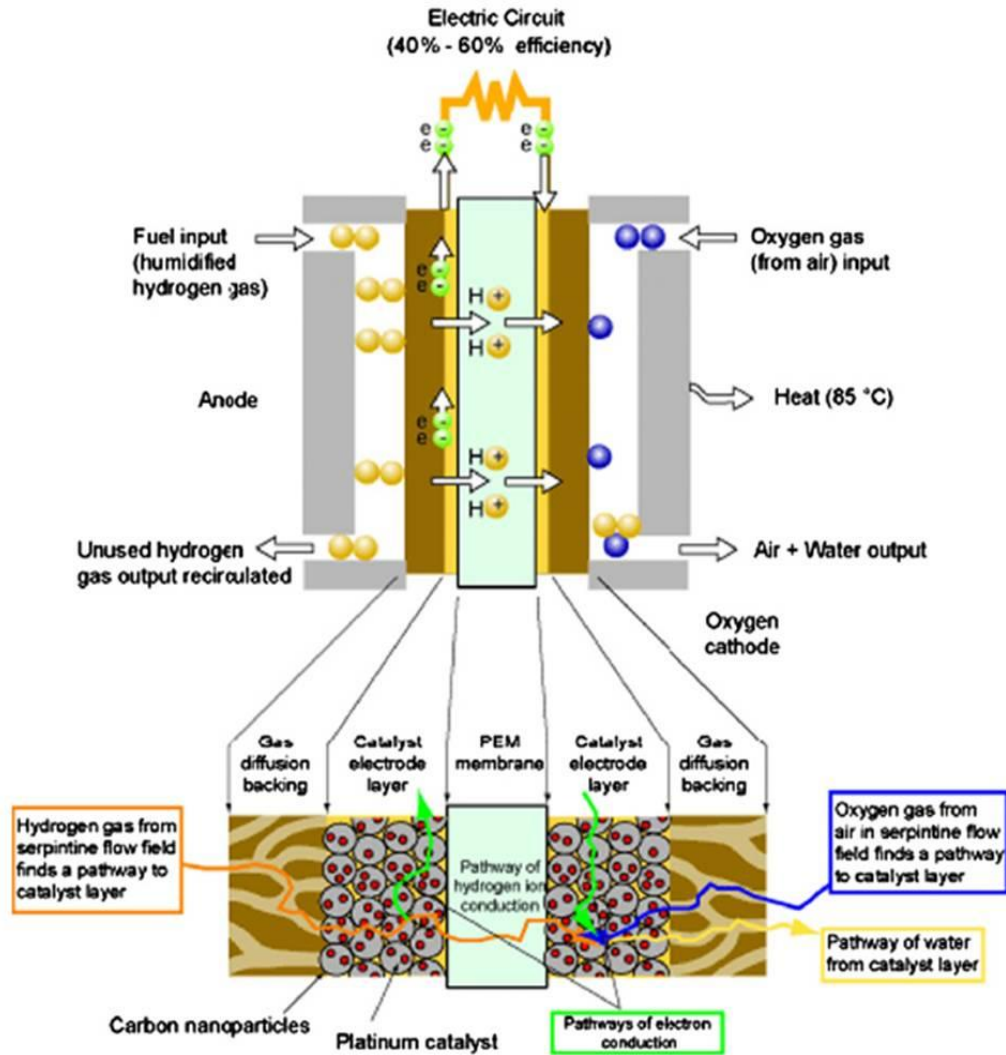


Figure 1.4 : Principe de fonctionnement d'une PEMFC³⁰

Les gaz (combustible et comburant) atteignent les électrodes en diffusant au travers de couches de diffusion (GDL : *Gas Diffusion Layer*)²⁷. Ces couches assurent le transport des réactifs ainsi que l'évacuation de la chaleur et de l'eau produites. Elles apportent également un support mécanique à l'assemblage membranaire ainsi qu'une protection du catalyseur contre la corrosion³¹. Le matériau utilisé communément pour ce type de couche est généralement en fibres de carbone reliées entre elles pour constituer un matériau poreux sous la forme d'un tissu ou d'un papier³².

Les réactions d'oxydation de l'hydrogène (Eq. 1.1) et de réduction de l'oxygène (Eq. 1.2) ont lieu aux électrodes. Ces électrodes sont constituées de carbone poreux sur lequel sont supportés des nanoparticules de platine qui ont ici un rôle de catalyseurs^{27,31}. Le platine et ces alliages montrent de très bonnes activités catalytiques (Pt-Co, Pt-Ru, Pt-Fe, Pt-Ni, Pt-Cr,...)³³⁻³⁸. Le platine demeurant un matériau coûteux, de nombreux travaux portent sur une diminution de la teneur en platine^{34,39} ou une substitution du platine par d'autres catalyseurs moins coûteux (Pd, Ru, ...)⁴⁰⁻⁴². Toutefois sur les technologies récentes, l'assemblage membranaire ne représente plus que 20 % du prix total de la pile, dont un tiers est dû au catalyseur¹⁹. Les réactions mises en jeu aux électrodes sont les suivantes :

- Réaction d'oxydation à l'anode :



- Réaction de réduction à la cathode :



- Réaction bilan :



Au sein des électrodes, les réactions ont lieu sur les sites du platine dans des zones nommées « points triples ». Ainsi, à l'interface entre la membrane et l'électrode, la présence simultanée d'un conducteur protonique (électrolyte), d'un conducteur électronique (électrode) et du réactif (H_2 ou O_2) constitue ces « points triples ». On récupère ainsi de l'électricité, de la chaleur et de l'eau comme seul sous-produit (Eq. 1.3).

L'électrolyte est constitué d'une membrane polymère solide, souvent en Nafion¹⁸. Cette membrane doit présenter une très bonne conduction protonique mais être électriquement isolante. Le Nafion est constitué d'enchainements fluorés ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, Figure 1.5) assurant la structure du polymère. Leur hydrophobicité permet l'évacuation de l'eau formée dans l'assemblage membranaire (Eq. 1.3). En effet, l'accumulation d'eau au sein des électrodes peut conduire à des phénomènes de noyage, se traduisant par une chute de la tension⁴³. Des groupements sulfonés (SO_3H) vont permettre la traversée du proton par « saut »⁴⁴. La mobilité du proton sur ces sites sulfonés va être fortement dépendante de l'état d'hydratation de la

membrane. Aussi, si l'accumulation d'eau entraîne une chute de performances de la PEMFC, l'assèchement de la membrane y aboutit également. La gestion de l'eau au sein de la pile à combustible est un facteur très important et va limiter la température d'utilisation de cette dernière^{45,46}.

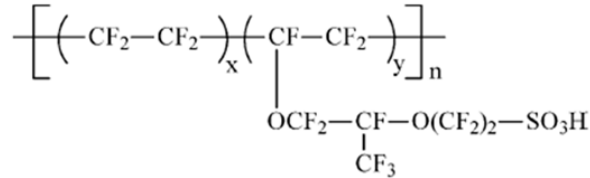


Figure 1.5 : Structure chimique du Nafion⁴⁴

Les différentes couches qui constituent une PEMFC ne présentent pas de coupure nette entre elles. Généralement, il existe une continuité entre ces couches.

2.1.3 Caractéristiques électriques des PEMFC

Les performances d'une pile à combustible sont évaluées par la réalisation de courbes de polarisation, notamment pour déterminer sa puissance de fonctionnement nominale. Ces courbes, où la tension (ΔE en V) est tracée en fonction du courant (I en A), suivent la relation donnée par l'Eq. 1.4^{47,48}.

$$\Delta E = U_{\text{ocv}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{conc}} - R \cdot I \quad 1.4$$

Avec U_{ocv} : tension à courant nul : OCV (V)

η_{act} : surtension d'activation (V)

η_{conc} : surtension de concentration (V)

R : résistance de polarisation (Ω)

La tension à courant nul (U_{ocv}) suit la loi de Nernst (Eq. 1.5) :

$$U_{\text{ocv}} = \Delta E_T^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln(P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad 1.5$$

Avec ΔE_T^0 : différence de potentiel standard des couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 (1,23V)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température (K)

F : Constante de faraday ($96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

P : pression partielle de l'hydrogène et oxygène

La tension est ainsi fonction de plusieurs phénomènes dont l'importance varie en fonction des conditions et du domaine de courant utilisés. Ces différents domaines sont reportés sur la Figure 1.6.

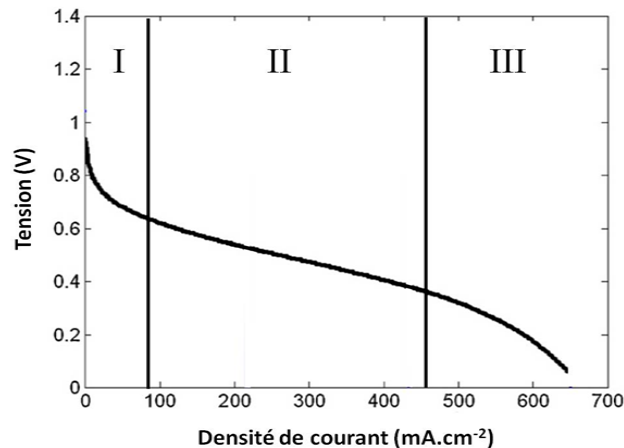


Figure 1.6 : Courbe de polarisation classique d'une pile à combustible⁴⁸

Ainsi, aux très faibles courants la chute de tension observée est principalement due à la surtension d'activation (domaine I). En effet, dans ces conditions, des phénomènes de transfert de charge liés à l'activation des réactions limitent les performances de la pile. La cinétique de transfert de charge est lente. À des courants plus élevés, la chute de tension est directement proportionnelle à l'augmentation du courant, la résistance de polarisation devient donc le principal facteur limitant les performances (domaine II). Les résistances électroniques (électrodes, connexions, ...) et ioniques (résistance de la membrane) sont responsables de ce phénomène. Finalement, aux plus forts courants, des phénomènes de transfert de masse par diffusion deviennent limitant, entraînant une augmentation de la surtension de concentration (domaine III). Les intervalles de courant correspondant à chacun de ces domaines, sont dépendants de chaque pile à combustible.

2.2 Dégradation des PEMFC

Les éléments constituant une PEMFC sont sensibles à la présence de certaines espèces chimiques. Le catalyseur (Pt), présent aux électrodes, est exposé aux risques d'empoisonnement aussi bien du côté anodique que cathodique. La plupart des méthodes actuelles de production d'hydrogène ne permettent pas de synthétiser un hydrogène pur (cf : chapitre 1, 3.2). En effet, l'hydrogène est généralement produit à partir de composés organiques contenant du carbone

ou d'autres espèces. Malgré des étapes de purification du gaz, l'hydrogène obtenu contient souvent des traces de composants liés à sa fabrication. Par ailleurs, les différentes parties de la pile sont susceptibles de relarguer des polluants. Une liste de ces composés et de leurs sources est donnée dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Principaux polluants et leurs sources, identifiés pour les PEMFC^{49,50}

Source des impuretés	Contaminants typiques
Air	N ₂ , NO _x (NO, NO ₂), SO _x (SO ₂ , SO ₃), NH ₃ , O ₃
Hydrogène issu du reformage	CO, CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , CH ₄ , CH ₃ OH
Plaques bipolaires métalliques	Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Cr ³⁺
Membranes (Nafion)	Na ⁺ , Ca ⁺
Matériaux d'assemblage	Si
Système de refroidissement	Si, Al, S, K, Fe, Cu, Cl, V, Cr
Agent chimique de guerre	SO ₂ , NO ₂ , CO, propane, benzene
Compresseurs	huiles

Le monoxyde de carbone (CO) et le sulfure d'hydrogène (H₂S) sont les deux principaux gaz capables d'empoisonner le platine présent à l'anode^{36-38,51}. En effet, ces deux espèces possèdent la capacité de s'adsorber à la surface du platine recouvrant ainsi la surface active du catalyseur, responsable de l'oxydation de l'hydrogène. Cette diminution de la surface active a pour conséquence une baisse des performances électriques de la pile. Bien que le CO puisse être désorbé de la surface du platine par traitement thermique, la température de fonctionnement des PEMFC (entre 30°C et 120°C) demeure trop basse pour permettre sa désorption au cours de son utilisation. Les ions sulfures (S²⁻) présentent une meilleure affinité avec le platine que le monoxyde de carbone, ils représentent donc un risque d'empoisonnement irréversible plus élevé pour une pile^{37,52}. Ainsi, les quantités maximales tolérées de ces gaz dans l'hydrogène sont de l'ordre de 10 ppm et de 10 ppb pour CO et H₂S respectivement²⁷. Pour lutter contre ce type d'empoisonnement, des catalyseurs constitués d'alliages de platine sont souvent utilisés. L'un des plus résistants à ce type d'empoisonnement est l'alliage Pt-Ru^{36,50,53,54}. Ce type d'alliage est capable d'abaisser le potentiel d'oxydation de CO et de diminuer son adsorption sur la surface du catalyseur.

La cathode subit également des effets d'empoisonnement relatif aux gaz en présence. Ainsi, les espèces polluantes (NO_x, SO_x, O₃, ...) présentes dans l'air, même en très faibles quantités (< 0,2 ppm), sont susceptibles de diminuer les performances de la pile. Toutefois, la dilution de ces gaz dans l'air entraîne un empoisonnement lent, qui n'est mis en évidence qu'après de longues périodes d'utilisation de la pile⁵⁵.

Les espèces polluantes qui affectent une électrode sont également capables de traverser la membrane (via un phénomène dit de «*crossing over*») pour empoisonner l'autre électrode⁵⁶⁻⁵⁸. Ce phénomène est bien connu pour les technologies de DMFC, où le méthanol est capable de traverser la membrane pour aller s'oxyder directement du côté de la cathode. Ce faisant, il ne délivre pas de courant. C'est le principal facteur responsable des faibles densités de courant obtenues avec ce type de pile^{28,59}. De plus, N. Nachiappan *et al.*⁵⁰ ont mis en évidence que la présence de méthanol dans l'hydrogène entraînerait un empoisonnement réversible de la PEMFC, diminuant ces performances dès une concentration de 100 ppm dans le gaz.

D'autres gaz ont des effets plus neutres sur la pile. Ainsi, certains composés comme l'azote (N₂) ou l'hélium (He) ne sont pas responsables de phénomène de dégradation pour la pile. Ils présentent un effet de dilution de l'hydrogène ou de l'oxygène, responsable d'une diminution de la tension de la pile. La réalisation de purges des compartiments des électrodes permet d'éviter de tel phénomène d'accumulation. De même, Le dioxyde de carbone (CO₂) n'a pas d'effet direct sur la pile. Toutefois, F.A. de Bruijn *et al.*^{53,54}, ainsi que T. Gu *et al.*⁶⁰ reportent que ce gaz serait susceptible de subir une réaction dite de «*Reverse Water Gas Shift*» à l'anode (Eq. 1.6), lorsque la pile fonctionne à des densités de courant relativement élevées (> 0,2 A.cm⁻² à 65°C). Cette réaction produit ainsi du CO directement adsorbé sur le platine servant de catalyseur.



En plus de ces effets, l'ammoniac (NH₃) est responsable d'une diminution de la conductivité protonique de la membrane polymère, entraînant une diminution des performances de la pile. Ce phénomène est lié à la présence de cations ammoniums (NH₄⁺) dans la membrane, ces derniers possédant une conductivité ionique bien plus faible que le proton^{57,61-63}. Bien d'autres cations présentent de tels risques pour la membrane, c'est par exemple le cas pour la plupart des métaux alcalins et alcalino-terreux^{64,65}.

Deux types de PEMFC avec différents catalyseurs dans le compartiment anodique (Pt et Pt-Ru) seront utilisés pour convertir l'hydrogène photocatalytique en électricité. L'influence des différentes espèces présentes dans le gaz produit par photocatalyse sur les performances de la PEMFC fera l'objet d'une attention particulière.

2.3 Rendement énergétique : Comparaison PEMFC et DMFC

Le rendement électrique ($\eta_{\text{él.}}$) d'une pile à combustible est défini par le produit de son rendement thermodynamique ($\eta_{\text{thermo.}}$) et de son rendement en potentiel ($\eta_{\text{volt.}}$), comme défini par l'Eq 1.7.

$$\eta_{\text{él.}} = \eta_{\text{thermo.}} \times \eta_{\text{volt.}} \quad 1.7$$

Pour une réaction réversible, le rendement thermodynamique ($\eta_{\text{thermo.}}$) correspond au rapport entre l'énergie utilisable par la pile et l'énergie fournie par la combustion des réactifs (Eq. 1.8).

$$\eta_{\text{thermo.}} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad 1.8$$

Avec ΔG^0 : enthalpie libre de la réaction (kJ.mol^{-1})

ΔH^0 : enthalpie standard de la réaction (kJ.mol^{-1})

Ainsi, dans le cas des PEMFC⁶⁶, pour la formation d'eau liquide, l'enthalpie libre de la réaction vaut -237 kJ.mol^{-1} et l'enthalpie standard vaut -286 kJ.mol^{-1} à 20°C . Pour les DMFC⁶⁷, l'enthalpie libre de la réaction donnée par l'Eq. 1.9, vaut -702 kJ.mol^{-1} et l'enthalpie standard vaut -726 kJ.mol^{-1} à 20°C .



Le rendement sur le potentiel (Eq. 1.10), souvent nommé rendement voltaïque, correspond au rapport entre la tension (E) de la pile à combustible et sa tension théorique (E^0). Ce dernier est défini pour prendre en compte les pertes de la réaction inhérentes aux conditions de température et de pression de fonctionnement. La tension théorique à 20°C est de $1,23 \text{ V}$ pour les PEMFC, tandis qu'elle est de $1,21 \text{ V}$ pour les DMFC. La tension nominale varie généralement entre $0,7$ et $0,9 \text{ V}$ pour les PEMFC et entre $0,4 \text{ V}$ et $0,7 \text{ V}$ pour les DMFC.

$$\eta_{\text{volt.}} = \frac{E}{E^0} \quad 1.10$$

Le rendement faradique (η_f) est, quant à lui, défini pour prendre en compte la différence entre le nombre théorique d'électrons fourni par les réactifs et le nombre réel d'électrons perçu par le système (Eq. 1.11). Les électrons perdus, sont généralement consommés par des réactions parasites au sein de la pile à combustible.

$$\eta_f = \frac{I}{I_{th}} \quad 1.11$$

Avec I : courant débité (A)

I_{th} : courant théorique (A)

Si pour les PEMFC, ce rendement est généralement proche de 1, ce n'est pas le cas pour les DMFC qui présentent des pertes supplémentaires liées à des réactions incomplètes (acide formique) ou à la traversée de la membrane par perméation du méthanol (*cross over*).

Il est ainsi possible de déterminer un rendement de la pile (η_{pile}) pour la conversion des réactifs en électricité (Eq. 1.12)

$$\eta_{pile} = \eta_{thermo.} \times \eta_{volt.} \times \eta_f \quad 1.12$$

Le Tableau 1.6 récapitule l'ensemble des rendements déterminé pour une tension expérimentale de 0,7 V à 20 °C.

Tableau 1.6 : Rendement de la pile pour la PEMFC et la DMFC, à 0,7 V et 20°C⁵⁹

Rendement	PEMFC	DMFC
$\eta_{thermo.}$	0,83	0,97
$\eta_{volt.}$	0,57	0,58
η_f	0,99	0,45
η_{global}	0,47	0,25

Les DMFC présentent donc un rendement de pile moins intéressant que les PEMFC ($\approx 25\%$ contre $\approx 47\%$)⁵⁹. Cette différence est principalement liée au rendement faradique qui est bien plus faible dans le cas des DMFC, du fait du « *crossing over* » et de réactions incomplètes du méthanol. La conversion préalable du méthanol en hydrogène est donc un processus intéressant pour récupérer d'avantage d'énergie, surtout si l'énergie solaire active la réaction. Ainsi, la photocatalyse constituerait une bonne alternative à l'utilisation directe des alcools.

3 L'hydrogène vecteur d'énergie du futur ?

L'hydrogène est le principal constituant de la plupart des astres⁶⁸ et demeure l'une des espèces les plus abondantes de notre univers (75 % en masse et 92 % atomique). L'atome hydrogène (H) se retrouve, ainsi, dans de nombreuses molécules, telles que l'eau (H₂O), ou encore les hydrocarbures (C_xH_y).

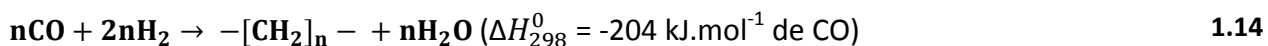
3.1 Utilisations

Outre les aspects de stockage d'énergie (cf : Chapitre 1, 1.3.2), l'hydrogène trouve déjà de nombreuses applications, notamment dans la synthèse de composés chimiques. Le raffinage du pétrole est le premier consommateur d'hydrogène ($\approx 51\%$ en 2006)⁶⁹. L'hydrogène est ainsi utilisé pour l'élimination de composés par hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodéazotation, ...)⁷⁰. Ces réactions exothermiques opèrent à des pressions de 20 à 200 bars et des températures comprises entre 300 et 400°C.

À l'échelle industrielle, l'ammoniac (NH_3) est le produit chimique consommant le plus d'hydrogène ($\approx 34\%$ en 2006)⁶⁹. Le procédé Haber-Bosch (Eq. 1.13) permet la synthèse d'ammoniac à partir d'hydrogène et d'azote (N_2). La réaction est exothermique et est réalisée à des températures comprises entre 300 et 550 °C sous de forte pression (200-350 bar)⁷¹, en présence de catalyseur (Fe, Ru, ...)^{72,73}.



L'hydrogène est déjà présent dans le paysage énergétique actuel. Il est par exemple déjà utilisé directement en tant que combustible dans l'aérospatial. De plus, le procédé de synthèse Fischer-Tropsch (Eq. 1.14) est utilisé pour fabriquer des hydrocarbures⁷⁴⁻⁷⁶.



La synthèse du méthanol est principalement basé sur ce type de procédé, par une réaction exothermique de réduction de CO par H_2 (Eq. 1.15) sur des catalyseurs de cuivre ou de palladium⁷⁶⁻⁷⁸, sous des pressions comprises entre 50 et 100 bar et des températures de 220-250 °C. La synthèse du méthanol est ainsi le troisième procédé le plus consommateur d'hydrogène ($\approx 8\%$ en 2006)⁶⁹.

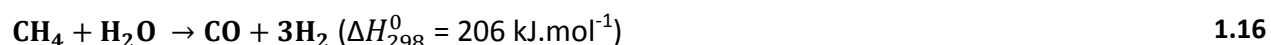


Le méthanol est produit à partir d'hydrogène et de monoxyde de carbone, il n'est donc pas très pertinent de l'utiliser en tant que source d'hydrogène. Toutefois, Il sera employé comme molécule modèle pour obtenir de grandes vitesses de production en hydrogène afin d'alimenter la pile (cf : Chapitre 1, 4.3.1). De plus, les sous-produits formés par ce dernier (CO_2 , HCHO et HCOOH) sont bien représentatifs des différentes espèces susceptibles d'être présentes à partir d'effluents liquides et d'affecter la pile à combustible.

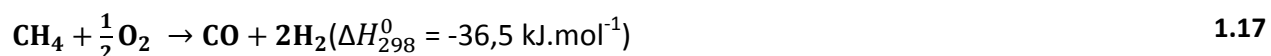
3.2 Les méthodes de production actuelles

L'hydrogène est principalement produit ($\approx 95\%$) à partir de sources fossiles, telles que le gaz naturel ($\approx 49\%$), des hydrocarbures liquides ($\approx 29\%$) et du charbon ($\approx 18\%$). Les 5 % restant proviennent essentiellement de l'électrolyse de l'eau qui, du fait de son coût élevé, reste réservée à la production d'hydrogène de haute pureté. Le méthane (CH_4)⁷⁹⁻⁸² est l'hydrocarbure le plus utilisé pour la production d'hydrogène, en effet, il possède le meilleur ratio hydrogène sur carbone ($\text{H/C} = 4$).

Parmi les procédés actuels de production, le vaporeformage est mis en œuvre pour des hydrocarbures légers, et particulièrement avec le méthane (*Steam Methane Reforming* : SMR). Ce procédé endothermique nécessite de fortes températures (entre 800 et 1000°C), des pressions comprises entre 14 et 20 bar et des catalyseurs de type nickel (Eq. 1.16)^{83,84}.

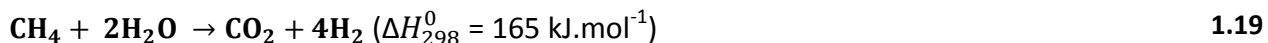
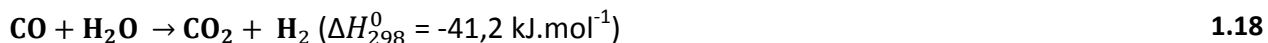


L'oxydation partielle (PO_x : *Partial Oxidation*) est un autre procédé à haute température (1300°C à 1500°C) utilisé pour la production d'hydrogène. Cette réaction exothermique ne nécessite pas l'emploi d'un catalyseur, bien qu'elle puisse y faire recours (Il s'agit alors d'oxydation partielle catalysée : CPO_x). Le principal désavantage de cette méthode est le mauvais ratio entre l'hydrogène produit et le CO, comme c'est par exemple le cas pour le méthane (Eq. 1.17)⁸⁵⁻⁸⁷.



La combinaison des deux procédés précédents aboutit au processus de reformage autotherme (ATR : *AutoThermal Reforming*). L'intérêt majeur de ce procédé est qu'il nécessite seulement un chauffage au démarrage, par la suite, l'exothermicité de l'oxydation partielle (Eq. 1.17) compense l'endothermicité du vaporeformage (Eq. 1.16)⁸⁸.

Ces procédés conduisent à l'obtention d'un effluent gazeux contenant majoritairement de l'hydrogène, mais également du CO et du CH_4 n'ayant pas réagit. Selon les applications, l'hydrogène doit alors être purifié, il n'est ainsi pas rare de coupler ce type de réacteur avec un réacteur WGS (*Water Gas Shift*), pour transformer une partie du CO contenu dans ce gaz en CO_2 et former d'avantage d'hydrogène à partir d'eau (Eq. 1.18)^{80,82,84}. Cette étape facilite également la purification de l'hydrogène produit par piégeage du CO_2 . L'Eq. 1.19 donne ainsi l'équation bilan totale d'un système de vaporeformage avec réacteur WGS en sortie.



La biomasse peut également être utilisée pour la génération d'hydrogène de différentes manières. Le procédé de gazéification demeure l'un des plus intéressants en termes d'efficacité et d'économie^{89,90}. Cette méthode est basée sur une oxydation partielle de la biomasse en un gaz contenant de l'hydrogène et des impuretés (CH₄, CO, CO₂, N₂, ...). L'efficacité de ce procédé reste toutefois bien plus faible que ce qui est obtenu avec les méthodes précédemment citées (50% contre 75% en moyenne)⁸². Les procédés de fermentation utilisant des bactéries peuvent également être une source d'hydrogène (*dark fermentation*)^{91,92}.

Outre l'utilisation des hydrocarbures, il est également possible d'extraire directement l'hydrogène de l'eau. Toutefois la réaction mise en jeu est fortement endothermique et nécessite donc un apport significatif d'énergie pour se faire (Eq. 1.20).



L'électrolyse de l'eau peut être réalisée sur des technologies proches des piles à combustible. On retrouve ainsi des électrolyseurs de type alcalin⁹³, basse température (PEM)⁹³ et haute température (nommé SOEC : *Solid Oxide Electrolysis Cell*)⁹⁴. L'eau utilisée dans les électrolyseurs doit être assez pure, puisque tout comme pour les piles à combustible certaines espèces vont avoir un effet d'empoisonnement sur ces derniers (cf : Chapitre 1, 2.2).

Pour ce type de technologie, l'énergie est amenée sous la forme d'électricité, cette dernière pouvant provenir de différentes sources. Les énergies éolienne⁹⁵, solaire⁹⁶ et même géothermique⁹⁷ sont des énergies renouvelables qui peuvent être utilisées pour produire cette électricité. Actuellement, la plupart des électrolyseurs restent alimentés par des sources non renouvelables, pour des motifs de viabilité économique. En effet, le coût de l'hydrogène produit via le couple panneau photovoltaïque/électrolyseur est estimé à 6,2 \$.kg⁻¹, dont 75 % du prix n'est dû qu'aux modules photovoltaïques, contre 3,5 à 2,2 \$.kg⁻¹ pour une production issue du reformage du méthane et 2,5 \$.kg⁻¹ lorsque la source d'électricité de l'électrolyseur est une centrale nucléaire⁹⁸. Ainsi, l'énergie nucléaire est une source d'électricité utilisée pour ces procédés de production d'hydrogène⁹⁴.

De nombreux cycles thermochimiques comprennent une étape de production d'hydrogène par coupure d'eau. L'enjeu ici, est d'extraire l'hydrogène de ces processus. Ces

cycles opèrent généralement à des températures élevées de l'ordre de 1000°C. Le cycle iode-soufre est l'un des cycles thermochimiques les plus étudiés actuellement pour ses applications en production d'hydrogène⁹⁹.

La majorité des réactions utilisées pour la production d'hydrogène sont endothermiques contrairement aux réactions le consommant. C'est notamment cela qui vaut à l'hydrogène d'être un vecteur d'énergie. Aussi la production d'hydrogène nécessite de consommer de grandes quantités d'énergie, que celles-ci soient thermiques ou électriques. L'hydrogène ne peut être considéré comme une source d'énergie propre et renouvelable seulement s'il est lui-même produit à partir de ce type de sources d'énergie. Or, ce n'est actuellement pas véritablement le cas. C'est donc dans ce contexte que s'inscrit ce travail, l'énergie solaire étant une clé potentielle, pour apporter une solution à ces problèmes de production.

3.3 Utilisation de l'énergie solaire

Le soleil fournit chaque année une énergie de près de 120 000 TW à notre planète, soit l'équivalent de 10 000 fois la consommation mondiale. La principale limite de cette énergie est qu'elle est très diluée (170 W.m^{-2}), donc difficile à récupérer. Il existe de nombreuses voies pour convertir l'énergie solaire en hydrogène (Figure 1.7).

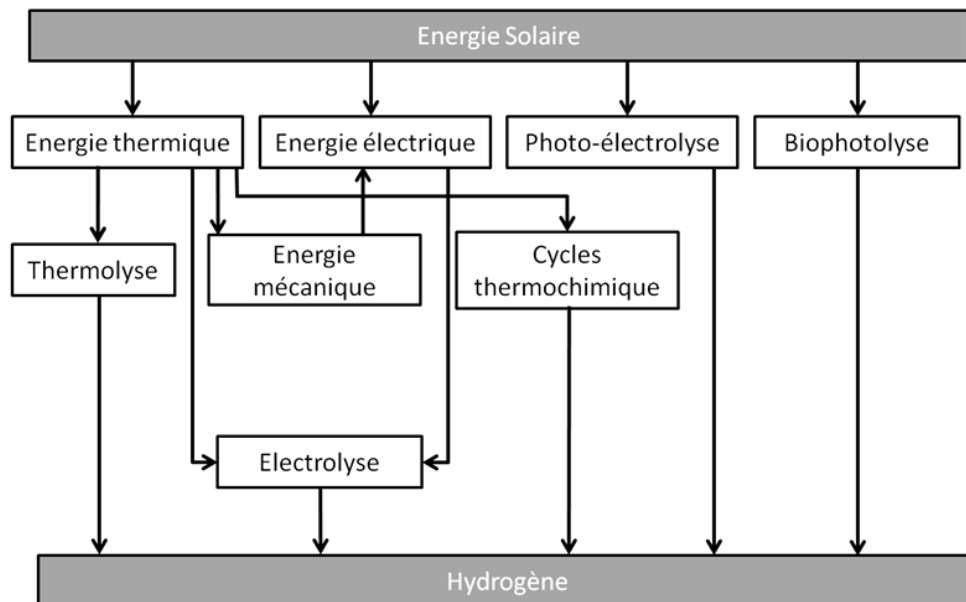


Figure 1.7 : Méthodes de conversion de l'énergie solaire en hydrogène⁹⁶

Si certaines méthodes sont encore en voie de développement ou à l'état de recherche, d'autres connaissent déjà des applications commerciales. Toutefois les coûts trop élevés des investissements dans ce type de procédé limitent encore leurs développements.

3.3.1 Panneau photovoltaïque et électrolyse de l'eau

Actuellement, l'efficacité de la conversion d'énergie solaire en énergie électrique par les panneaux photovoltaïque est comprise entre 10 % et 20 %¹⁰⁰. La largeur de la bande interdite du silicium (1,2 eV) permet l'absorption des photons ayant des longueurs d'onde inférieures à 1040 nm et limite ainsi la capacité du matériau à convertir efficacement tout le spectre solaire. La Figure 1.8 donne une représentation schématique de l'efficacité de l'absorption des photons par le silicium sur l'ensemble du spectre solaire.

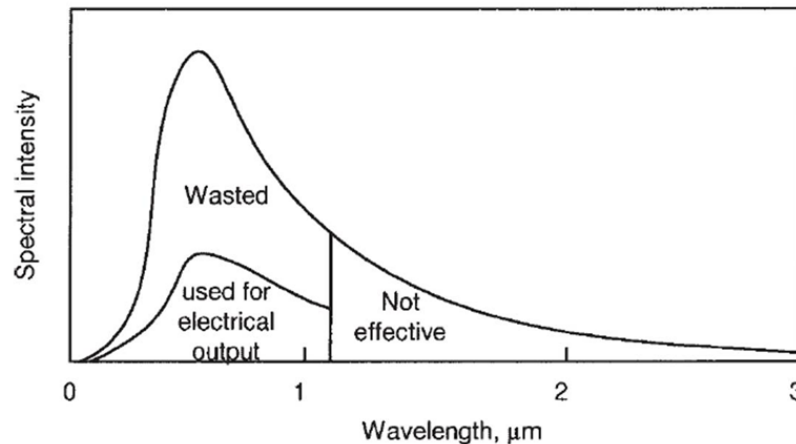


Figure 1.8 : Distribution de la partie du spectre solaire convertie en électricité et en chaleur en fonction de la longueur d'onde¹⁰⁰

Le rendement des électrolyseurs commerciaux actuels sur la conversion d'hydrogène à partir d'électricité et d'eau s'élève de 50 % à 80 %. Une partie de l'énergie étant dissipée sous la forme de chaleur. La production d'hydrogène par cette méthode est donc essentiellement limitée par la génération d'électricité à partir d'énergie solaire via le module photovoltaïque. Ainsi, ce type de système présente une efficacité maximale sur la conversion d'énergie solaire en hydrogène de 16 %^{101,102}. L'utilisation d'un panneau solaire thermique couplé à un électrolyseur, par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur, alimentant une turbine pour générer de l'électricité, permet d'atteindre des efficacités plus élevées de l'ordre de 16 % à 32 %¹⁰³. Toutefois, ce procédé nécessite des infrastructures bien plus lourdes que pour le couple panneau photovoltaïque/électrolyseur, augmentant de ce fait le coût de l'hydrogène.

3.3.2 Méthodes émergentes

La nature est déjà capable de synthétiser l'hydrogène à partir d'énergie solaire. En effet, certaines algues et bactéries sont susceptibles de produire de l'hydrogène en utilisant le soleil comme source d'énergie^{92,96}. Ces mécanismes de photosynthèse s'appuient sur deux complexes enzymatiques : la nitrogénase et l'hydrogénase. Il s'agit de métallo-enzymes dont le site actif est souvent composé de fer (Fe) et/ou de nickel (Ni). La nitrogénase est capable de produire de l'hydrogène par fixation d'azote. L'hydrogénase catalyse la formation et la décomposition de l'hydrogène. Actuellement, ce type de procédé fait principalement l'objet de travaux de recherche^{96,104}. Son développement est limité par les faibles taux de conversion de l'énergie solaire (< 10 %), une grande partie de l'énergie est en effet dissipée sous forme de chaleur ou par fluorescence^{91,96}. Par ailleurs, ces sites actifs sont à l'origine de l'élaboration de catalyseurs bio-inspirés pour la production d'hydrogène¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

La photo-électrolyse est une autre méthode de production d'hydrogène à partir d'énergie solaire. Cette méthode, popularisée par les travaux de A. Fujishima et K. Honda¹⁰⁸, consiste à plonger deux électrodes dans un électrolyte aqueux (Figure 1.9). Une des électrodes va absorber les photons (photo-électrode : semiconducteur) tandis que l'autre électrode va servir de contre-électrode (généralement en métal : platine) et assurer la recombinaison des protons en hydrogène notamment^{96,103}.

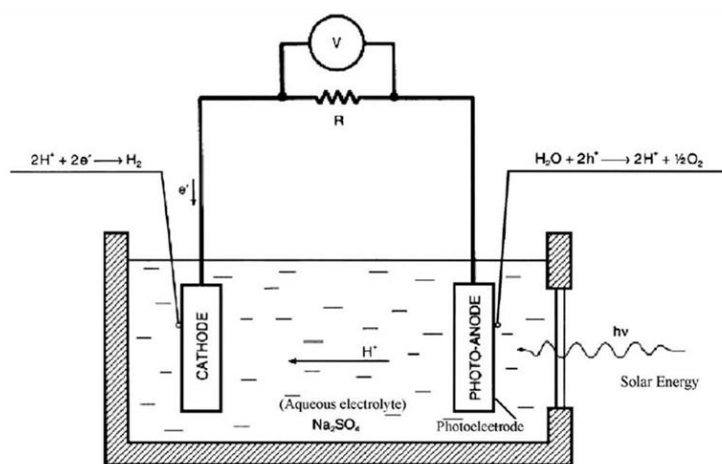


Figure 1.9 : Schéma d'une cellule photo-électrochimique⁹⁶ (adapté de Fujishima et Honda¹⁰⁸)

L'avantage de ce procédé est qu'il combine l'absorption de photons et la génération d'hydrogène en un système plus compact, que pour le couple panneau photovoltaïque - électrolyseur¹⁰⁹. La complexité du système (présence de phases liquides) entraîne toutefois des difficultés pour des opérations de suivi du soleil (traqueur solaire).

La photocatalyse est une méthode dans laquelle le photocatalyseur se trouve généralement sous la forme de nanoparticules en suspension dans le réactif. Elle est basée sur la double compétence du photocatalyseur à absorber les photons efficaces et adsorber les réactifs. Cette méthode est basée sur de nombreuses disciplines de la chimie (Figure 1.10).

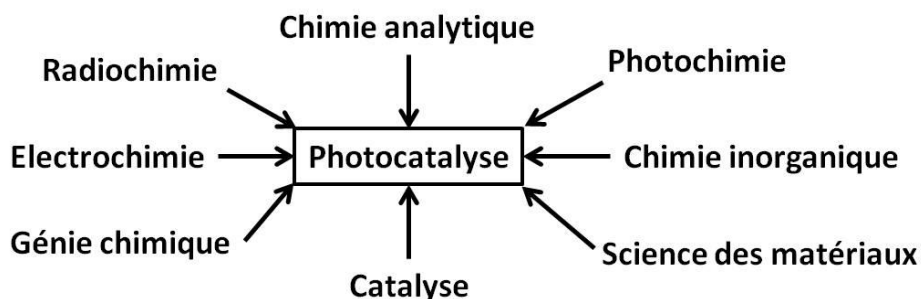


Figure 1.10 : Contributions des disciplines de la chimie à la photocatalyse¹¹⁰

Pour envisager d'éventuelles applications, la viabilité d'un système expérimental de production d'hydrogène est souvent testée au travers d'expériences de couplage avec une pile à combustible¹¹¹. Ce type de travaux permet de détecter tout problème inhérent à la pureté de l'hydrogène produit et à l'efficacité finale du système à transformer l'énergie solaire en énergie électrique.

4 Production d'hydrogène par photocatalyse

La photocatalyse trouve ces origines dans différents laboratoires européens au cours des années 60¹¹⁰. Le terme « photocatalyse » apparaît pour la première fois dans le titre d'un travail de Doerffler et Hauße¹¹² en 1964 qui étudiaient l'oxydation de CO sur ZnO. Par la suite, Juillet et Teichner¹¹³ réalisant la capacité de l'oxyde de titane à absorber des photons, ont étudié la photo-oxydation d'alcanes légers en phase gaz.

4.1 Principe de la photocatalyse

La catalyse consiste à diminuer l'énergie d'activation d'une réaction afin d'accélérer sa vitesse. Une substance, appelée catalyseur, va permettre cette amélioration. Le catalyseur se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs car celui-ci n'est pas consommé par la réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur :

- Homogène : les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide en général).
- Hétérogène : les réactifs et le catalyseur sont dans deux phases distinctes, ici le catalyseur est souvent sous forme solide tandis que les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent préalablement être adsorbés à sa surface pour que la réaction ait lieu. Il peut s'agir de physisorption ou de chimisorption en fonction de la force des interactions entre réactifs et catalyseur.

La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène dans lequel la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière et non la chaleur.

4.1.1 Définition

La photocatalyse est un processus de catalyse hétérogène qui implique des réactions radicalaires. En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, formant une suspension colloïdale. Le matériau photocatalytique est un semiconducteur généralement de type oxyde ou sulfure. Ce dernier est capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ($h\nu \geq E_g$). Un électron va être promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée un trou dans la bande de valence, et générant ainsi des paires électron/trou. Suite à la dissociation de la paire formée, les électrons et les trous vont migrer vers la surface du catalyseur permettant ainsi l'activation de réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées (Figure 1.11). Le dioxyde de titane (TiO_2) demeure actuellement le principal photocatalyseur utilisé.

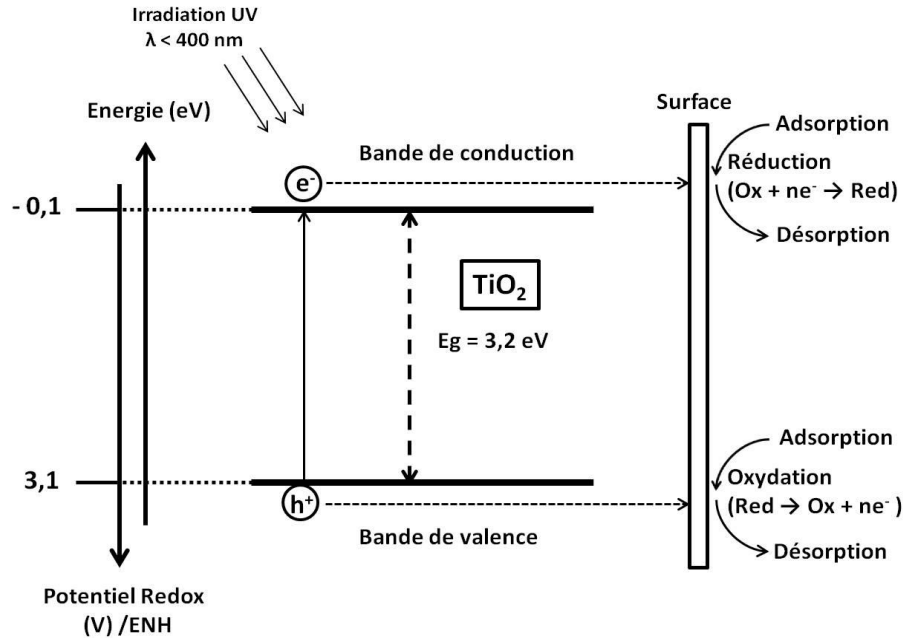


Figure 1.11 : Principe de la photocatalyse sur TiO_2 (Anatase)

Le processus de photocatalyse se décompose généralement en plusieurs étapes¹¹⁴ :

- 1 - Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,
- 2 - Adsorption sur le catalyseur des réactifs,
- 3 - Réaction dans la phase adsorbée :
 - Absorption du photon par le solide,
 - Création d'une paire électron-trou et dissociation de l'électron et du trou dans les bandes de conduction et de valence respectivement,
 - Réaction de transfert des électrons (réactions de surface, formation de radicaux, ...),
- 4 - Désorption des produits,
- 5 - Transfert des produits de la surface vers la phase fluide.

Les principales applications de la photocatalyse concernent la dépollution de l'eau¹¹⁵⁻¹¹⁷ ou le traitement de l'air¹¹⁸⁻¹²⁰. En effet le processus photocatalytique permet la décomposition de nombreux polluants inorganiques (nitrite, sulfite...)^{121,122} et organiques (tels que des colorants et d'autres composés : C_2H_2 , toluène...)^{117,123,124}. Une autre application visée par la photocatalyse consiste à produire de l'hydrogène.

4.1.2 Les paramètres influençant la photocatalyse

De nombreux paramètres sont susceptibles d'influer sur la vitesse des réactions photocatalytiques. Cette partie décrit quelques paramètres qui peuvent avoir une influence sur la cinétique de la photocatalyse^{114,125}.

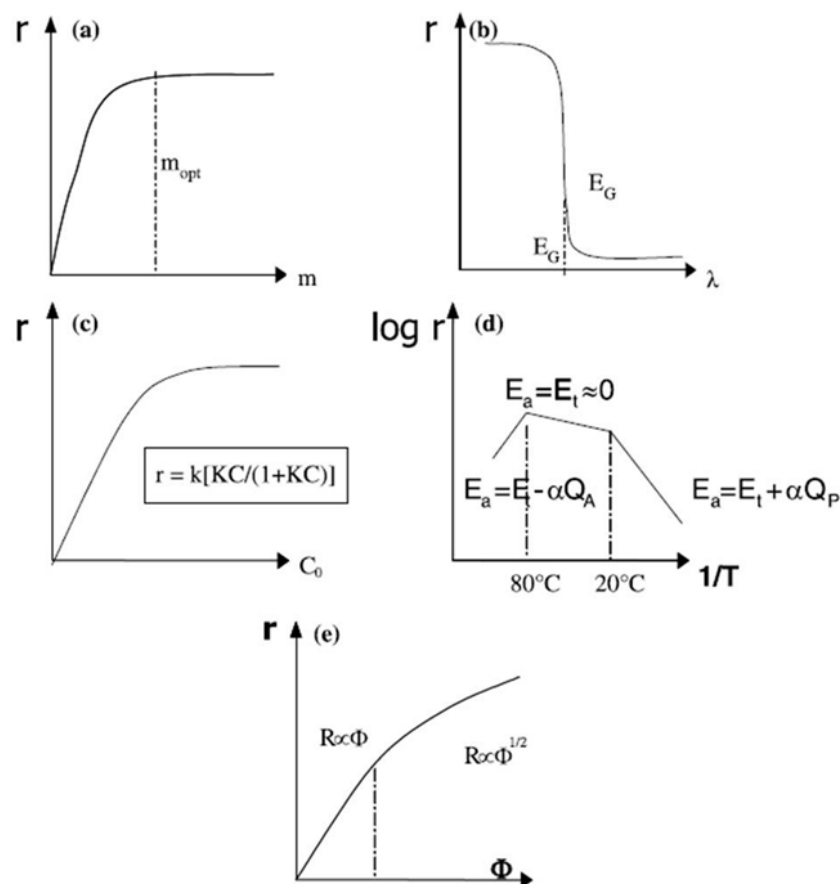


Figure 1.12 : Paramètres physiques impactant la vitesse de réaction r : (a) la masse de catalyseur, (b) la longueur d'onde, (c) la concentration initiale de réactif, (d) la température et (e) le flux de photons¹¹⁴

- Masse de catalyseur

Aux faibles concentrations en photocatalyseurs, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse de photocatalyseur (Figure 1.12 (a)). Au delà d'une certaine concentration en photocatalyseur, une masse optimale (m_{opt}) correspondant à la plus petite masse utilisable pour une vitesse de réaction maximale, est atteinte. Des effets d'écrantage entre les particules de photocatalyseurs ont constamment lieu dans le photoréacteur. Ces effets représentent le fait que les particules de photocatalyseur se masquent à tour de rôle (du fait de l'agitation) la surface exposée au flux de photons. Lorsque la concentration en photocatalyseur

est trop importante, une partie du catalyseur présent restera ainsi inactif. Cette masse de photocatalyseur optimale est fortement dépendante de la géométrie du réacteur, et plus particulièrement, de la surface exposée à la source d'irradiation.

- Longueur d'onde (λ)

Les longueurs d'ondes des photons absorbées par le photocatalyseur sont dépendantes de la largeur de bande interdite de ce dernier. Elles sont, par conséquent, directement dépendantes du semiconducteur utilisé pour la photocatalyse. La réaction ne pouvant se faire que si l'énergie du photon est supérieure ou égale à celle de la largeur de bande interdite du semiconducteur (Figure 1.12 (b)). La longueur d'onde d'un photon (λ en m) est directement reliée à son énergie (E en eV) par la relation donnée par l'Eq. 1.21.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad 1.21$$

Avec h : constante de Planck ($4,14 \cdot 10^{-15}$ eV.s)

c : célérité de la lumière dans le vide ($3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

- Concentration initiale en réactif

Généralement, la cinétique des réactions photocatalytiques suit un modèle de *Langmuir-Hinshelwood* où la vitesse de la réaction (r en mol.s⁻¹) est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) de la surface du photocatalyseur par les réactifs (Eq. 1.22).

$$r = k\theta = k \left(\frac{K^n \cdot C^n}{1 + K^n \cdot C^n} \right) \quad 1.22$$

Avec k = constante de vitesse (mol.s⁻¹)

K = constante d'adsorption à l'équilibre (L.mol⁻¹)

C = concentration en réactif en phase liquide (mol.L⁻¹)

n = coefficient d'adsorption (adsorption dissociative = ½ ou non dissociative = 1)

La vitesse de la réaction évolue proportionnellement à la concentration en réactifs aux faibles concentrations, puis est constante aux plus fortes concentrations (Figure 1.12 (c)). Ainsi, aux faibles concentrations, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de réactif et l'ordre cinétique apparent est différent de 0, tandis qu'aux plus fortes concentrations l'ordre cinétique apparent est de 0. En effet, le taux de recouvrement du photocatalyseur par le

réactif est proportionnel à la concentration des réactifs. Aussi, aux plus faibles concentrations le taux de recouvrement est inférieur à 1 ($\theta < 1$), tandis qu'aux plus fortes concentrations, ce taux de recouvrement est proche de 1 ($\theta \approx 1$). Lorsque le taux de recouvrement est proche de 1, la cinétique de la réaction n'est plus limitée par l'adsorption des réactifs sur la surface du photocatalyseur.

- Température

La constante de vitesse (k en mol.s^{-1}) de la réaction est liée à son énergie d'activation (E_a en J.mol^{-1}) par une loi d'Arrhenius (Eq. 1.23).

$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad 1.23$$

Avec T = Température (K)

R = constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

A = facteur pré-exponentiel (mol.s^{-1})

Pour la plupart des réactions photocatalytiques, l'énergie d'activation est plutôt faible entre 20 et 80°C de l'ordre de quelques kJ.mol^{-1} (Figure 1.12 (d)). Au-delà de cet intervalle de température, l'énergie d'activation change. Cette dernière devient plus importante (plusieurs kJ.mol^{-1}) pour des températures trop faibles et négative pour des températures trop élevées. En effet, la température influe également sur l'adsorption des réactifs et la désorption des produits. Ainsi, en dessous de 20°C, la désorption des produits s'avère être le processus limitant, tandis qu'au dessus de 80°C, c'est l'adsorption des réactifs qui limite la vitesse de réaction.

- Flux de photons

La vitesse de la réaction (r en mol.s^{-1}) est proportionnelle aux flux de photons (Φ en mol.s^{-1}) par l'intermédiaire du rendement quantique ($\eta_{\text{quantique}}$ en %) (Eq. 1.24).

$$r = \eta_{\text{quantique}} \cdot \Phi \quad 1.24$$

Si cette équation est vraie pour de faibles flux photoniques, la vitesse de la réaction devient proportionnelle à la racine carrée du flux photonique lorsque ce dernier est élevé (Figure 1.12 (e)). La vitesse de génération des paires électron-trou devenant plus importante que celle de la réaction photocatalytique, le nombre de recombinaison va augmenter, entraînant une diminution du rendement quantique.

Ces différents paramètres restent applicables à l'ensemble des réactions de photocatalyse. D'autres paramètres peuvent également avoir un impact sur l'activité photocatalytique en production d'hydrogène (choix des réactifs, du photocatalyseur, ...).

4.2 Le photocatalyseur TiO_2

En photocatalyse, le choix du catalyseur est important. Il se doit d'absorber la lumière (semiconducteur), d'adsorber les molécules à sa surface (donc présenter une grande surface spécifique), être stable en présence d'oxygène (de préférence des oxydes) et permettre la séparation des charges photogénérées. TiO_2 répond à toutes ces caractéristiques.

4.2.1 Propriétés

Le dioxyde de titane (TiO_2) est resté le photocatalyseur le plus prometteur et presque exclusivement employé pour les réactions photocatalytiques. Il possède de nombreux avantages, il est stable (très résistant à la corrosion chimique et photochimique dans les milieux aqueux agressifs), abondant (le titane est le 7^{ème} élément le plus abondant sur la croûte terrestre), pas très cher et non polluant pour l'environnement. On le retrouve sous sept formes allotropiques différentes, dont trois à l'état naturel (Figure 1.13) : rutile, anatase et brookite.

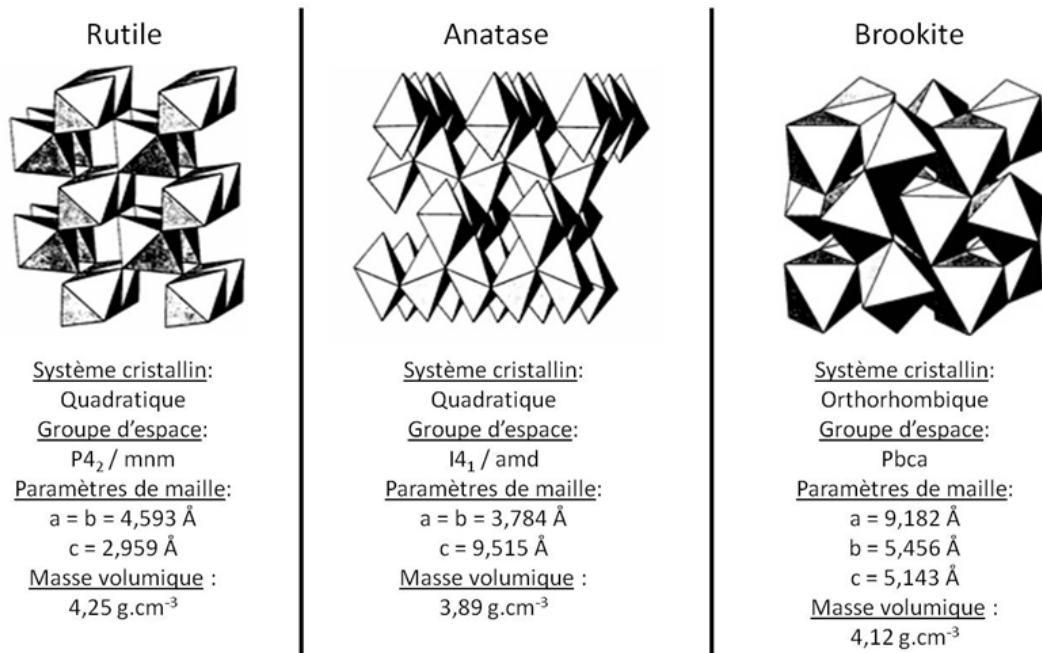


Figure 1.13 : Structures cristallographiques des différentes phases du TiO_2

La structure cristalline de TiO_2 est constituée d'enchaînement d'octaèdres TiO_6 partageant des arêtes ou des sommets. Les structures obtenues diffèrent notamment par l'assemblage de ces octaèdres entre eux. Ainsi, ces derniers partagent deux arêtes pour la phase rutile, trois arêtes pour la phase brookite et quatre pour la phase anatase¹²⁶⁻¹²⁸. La phase rutile est la phase thermodynamiquement stable du TiO_2 , tandis que les phases anatase et brookite sont métastables. Ces phases se transforment en rutile autour de 600 - 1000°C dans des conditions de calcination à sec. Si les largeurs de bande interdite des phases anatase et rutile sont bien connues (3,2 et 3,0 eV respectivement), celle de la phase brookite demeure sujet à discussion entre 3,4 et 3,25 eV^{126,129}. Ces valeurs limitent l'absorption du spectre solaire par le TiO_2 à moins de 8 % d'efficacité (Figure 1.14)^{130,131}.

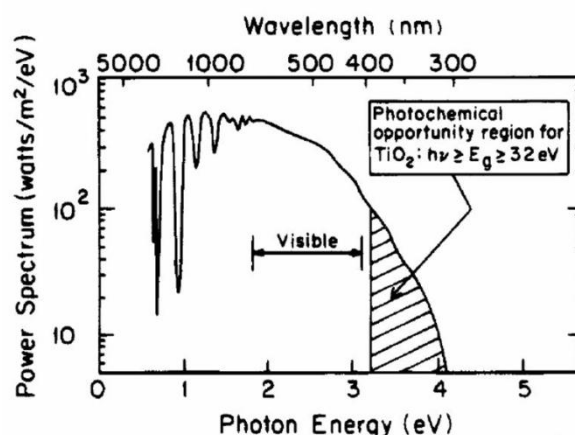


Figure 1.14 : Partie du spectre solaire absorbée par TiO_2 ¹³⁰

Naturellement, TiO_2 est un semiconducteur de type-n dû à des lacunes d'oxygène. De plus, il possède une surface amphotère (possédant à la fois des sites basiques et acides de Brønsted), ce qui lui permet d'adsorber de nombreuses espèces différentes à sa surface. Son point de charge nulle (PZC : *Point of Zero Charge*) est souvent compris entre des pH de 3 et 7^{132,133}. Ainsi, l'état d'ionisation de surface, et de ce fait les espèces ioniques susceptibles d'être adsorbées, dépendent du pH de la solution. Le TiO_2 possède des groupements hydroxyles adsorbés à sa surface. À des pH inférieurs au pH du point de charge nulle, la surface sera chargée positivement (Eq. 1.25), tandis qu'elle sera chargée négativement pour des pH supérieurs (Eq. 1.26)¹³⁴.



4.2.2 Méthodes de synthèse

Il existe une grande variété de méthodes pour synthétiser le dioxyde de titane. Les méthodes les plus couramment employées concernent des procédés sol-gel¹³⁵, hydrothermal^{136,137} ou de calcination¹³⁸. D'autres procédés originaux utilisent des micro-ondes^{139,140} ou encore des ultrasons¹⁴¹. TiO_2 amorphe, TiCl_4 , TiCl_3 ou des solutions aqueuses de TiOCl_2 figurent parmi les principaux précurseurs utilisés par ces méthodes^{126-128,136,142-144}.

La taille, la morphologie et la composition des particules de dioxyde de titane peuvent être contrôlées par différents paramètres, tel que la concentration en précurseur de titane, le pH, la température, la durée du traitement et les espèces chimiques présentes. L'élévation de la température et de la durée du temps de traitement vont avoir pour effet de favoriser la phase thermodynamiquement stable (rutile). Cela serait relié à un mécanisme de dissolution, puis recristallisation des phases métastables (anatase et brookite) en la phase thermodynamiquement stable du TiO_2 (rutile)¹⁴⁵. Le pH et la présence de certaines espèces chimiques peuvent avoir un impact direct sur les ligands présents dans la sphère de coordination octaédrique du titane au cours des réactions d'olation et d'oxolation. Le partage des arêtes est, en effet, fonction de la nature des ligands qui forment les octaèdres autour du titane^{126,136,137,146}. Les réactions d'olation et d'oxolation sont responsables de la formation et de la croissance cristalline des différentes phases de TiO_2 au cours de la synthèse hydrothermale. Ainsi, la présence de ligands aquo (H_2O) et hydroxo (OH^-) dans la sphère de coordination du titane favoriserait la formation de la phase anatase, tandis que la formation de la phase rutile serait favorisée par la présence de ligands chlorure (Cl^-)^{137,147,148}. La phase brookite est souvent obtenue dans des conditions intermédiaires à celles nécessaires à la formation des phases anatase et rutile^{127,147}. La présence du contre ion, lors de l'utilisation de sel, peut également jouer un rôle important sur les phases en présence. Certains sels (NaCl , KCl) sont connus pour favoriser la formation de catalyseur polyphasiques¹²⁶ et affecter la taille des cristallites^{137,142,146}.

4.2.3 Influence du photocatalyseur sur l'activité photocatalytique

4.2.3.1 Composition et structure du TiO_2

La phase anatase a été longtemps considérée comme étant la phase la plus active en photocatalyse^{146,149}. Toutefois, il est souvent difficile de comparer des catalyseurs présentant des propriétés (surface spécifique, taux de cristallinité, ...) différentes. Aussi, de nombreuses études ont démontré qu'à taille de cristallite équivalente, l'anatase et le rutile ne présentent

pas d'activités photocatalytiques significativement différentes^{150,151}. La morphologie du TiO_2 semble également affecter l'activité photocatalytique du catalyseur¹⁵².

Un catalyseur peut être composé, de plus, d'une phase cristallographique. Il est couramment supposé qu'il existe un effet de « synergie » entre les différentes phases qui constituent un catalyseur. Ce phénomène serait lié à un transfert de charges entre phases, aboutissant à une meilleure séparation des charges photogénérées, et de ce fait à une meilleure activité photocatalytique (Figure 1.15).

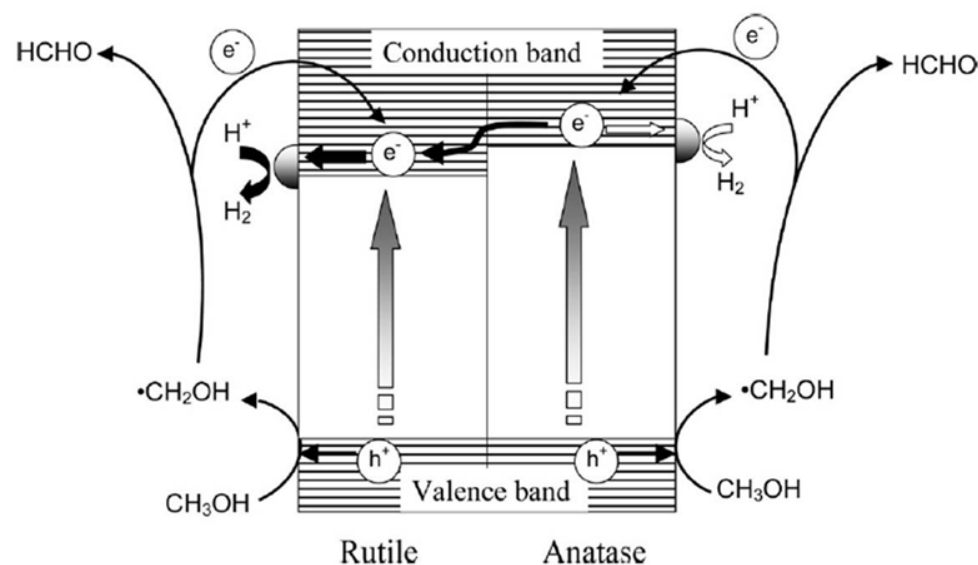


Figure 1.15 : Mécanisme supposé de transfert de charges entre deux phases (anatase/rutile)¹⁵³

Par la suite, de nombreux travaux ont montré que des catalyseurs polyphasiques présentent de meilleures activités photocatalytiques que des catalyseurs monophasiques^{126,153,154}. S'il est vrai qu'il peut y avoir un transfert électronique entre deux phases, lorsqu'il existe une interface entre ces dernières¹⁵⁵, les mécanismes semblent bien plus complexes. Actuellement, l'Aeroxide P25 d'Evonik est considéré comme l'un des photocatalyseurs les plus actifs. Ce dernier est composé de deux phases cristallographiques, anatase et rutile, à hauteur d'un ratio variant entre 80/20 à 85/15. La composition de ce catalyseur fut longtemps supposée être à l'origine de ses bonnes performances en photocatalyse. Cependant, Ohtani *et al.*¹⁵⁶ ont démontré qu'il était possible d'isoler les particules d'anatase et de rutile qui le constitue et que l'activité photocatalytique de ces phases isolées n'était pas significativement différente de celle du P25. Ce travail a donc soulevé une question : Existe-t-il un effet de synergie pour ce catalyseur, s'il n'existe pas d'interface entre ces phases ?

4.2.3.2 Le cocatalyseur : particules métalliques

La plupart des réactions photocatalytiques de production d'hydrogène nécessitent la présence d'un cocatalyseur (souvent un métal noble) qui, en plus d'améliorer la séparation des charges photogénérées, va permettre la recombinaison des atomes d'hydrogène. Il s'agit en effet d'un mécanisme bifonctionnel.

Lors de la mise en contact entre un métal et un semiconducteur, l'alignement entre les niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur entraînerait la formation d'un contact ohmique¹⁵⁷, aboutissant à la création d'une barrière de potentiel à l'interface (Figure 1.16).

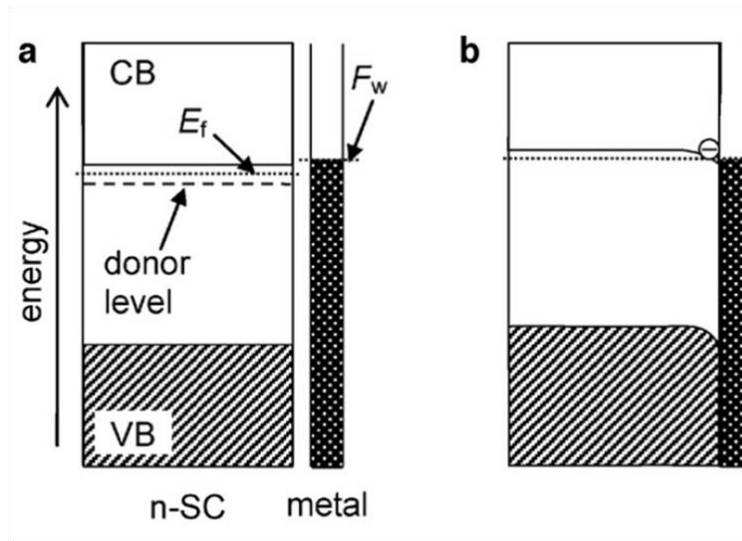


Figure 1.16 : Représentation d'un semiconducteur de type n et d'un métal (a) et du contact ohmique entre eux (b)¹⁵⁷

Cette barrière de potentiel serait favorable à la séparation des paires électron/trou photogénérées. En effet, dans le cas du platine, il est supposé que les électrons sont transférés du semiconducteur vers la particule de métal. Bien qu'aucune observation directe du phénomène n'ait été encore réalisée, Nakabayashi *et al.*^{158,159} ont reporté que la distribution isotopique de l'hydrogène produit par photocatalyse (Pt/TiO₂) à partir d'un mélange d'eau et d'eau lourde (D₂O) correspondrait au facteur de séparation du platine et non du TiO₂¹⁵⁸, de plus l'empoisonnement d'une partie de la surface du platine, par du mercure, diminuerait la vitesse de recombinaison des molécules d'hydrogènes, indiquant que la surface du platine constituerait les sites actifs de recombinaisons de l'hydrogène¹⁵⁹. En outre, les électrons photogénérés ayant pour origine le TiO₂ et non le platine, le transfert électronique entre le métal et le semiconducteur a été supposé. Ce processus de séparations des charges photogénérées

augmenterait ainsi la durée de vie de ces dernières, et de ce fait, leur disponibilité pour réaliser des réactions photocatalytiques¹⁶⁰. Ainsi de nombreux métaux ont été associés à TiO_2 . Ce fut par exemple le cas du nickel, argent, palladium, platine, or. Il est également possible d'élaborer des cocatalyseurs bimétalliques¹⁶¹.

Le platine et l'or sont souvent identifiés comme les métaux les plus efficaces en photocatalyse^{131,159,162-165}. Il est plus difficile de recombinaison les atomes d'hydrogènes avec l'argent¹⁶⁶, ce qui est problématique quant à la production d'hydrogène. Le palladium présente d'assez bonnes performances, malgré sa sensibilité à l'empoisonnement au CO.

Le platine est le métal le plus utilisé et étudié en photocatalyse. Outre sa très bonne capacité à dissocier les paires électrons/trou en capturant les électrons, il est également très efficace pour permettre la recombinaison des atomes d'hydrogène. La quantité optimale de platine utilisée à la surface de TiO_2 est souvent comprise entre 0,2 % et 1,0 % massique¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. En dessous de cet intervalle, le nombre d'atomes de platine limite la vitesse de recombinaison des atomes d'hydrogène, tandis qu'au-delà, les particules de platine sont supposées devenir, en partie, des centres de recombinaisons pour les paires électron/trou ou masquer une partie de la surface d'absorption des photons du TiO_2 ¹⁶⁹.

La méthode de dépôt du platine peut avoir un impact direct sur la taille des particules, la dispersion et l'état d'oxydation de ces dernières. Tous ces paramètres peuvent affecter l'activité photocatalytique^{169,170}.

4.2.3.3 Matériaux constitués de plusieurs semiconducteurs

Actuellement, le développement de ce type de matériaux ouvre de nouvelles perspectives pour la production d'hydrogène par photocatalyse. Ce type de matériaux vise à améliorer l'efficacité d'absorption de la lumière solaire en combinant différents semiconducteurs possédant différentes largeurs de bande interdite. De nombreuses études comparatives ont ainsi été réalisées sur des matériaux contenant du TiO_2 avec des oxydes (WO_3 , Ag_2O , PdO , Ru_2O , NiO , CuO , Cr_2O_3 ...) ¹⁷¹⁻¹⁷⁴ et sur d'autres matériaux composites ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}/\text{SrTiO}_3$, ...) ^{175,176}. L'utilisation de plusieurs semiconducteurs nécessite souvent l'étude des quantités optimales à déposer pour chacun des constituants. Tous ces matériaux n'améliorent pas forcément les performances du photocatalyseur. En effet, dans le cas des oxydes de chromes (Cr_2O_3) et des oxydes de cuivre (CuO), il a été identifié que la « dissolution d'ions », Cr^{3+} et Cu^{2+} respectivement, dans la matrice de TiO_2 va favoriser la formation de défauts susceptibles

de devenir des centres de recombinaison pour les paires électron/trou¹⁷⁷⁻¹⁸⁰ et par conséquent, diminuer l'activité photocatalytique.

Parmi ces matériaux, CdS/TiO₂/Pt est l'un des plus prometteurs. En effet la largeur de bande interdite de CdS est de 2,4 eV¹⁸¹, ce qui lui permet d'absorber des photons possédant une longueur d'onde inférieure à 516 nm (contre 413 nm pour le TiO₂, rutile), élargissant ainsi le spectre d'absorption du photocatalyseur dans le visible. De plus, un mécanisme de transfert de charges, entre la bande de conduction de CdS et celle du TiO₂, est supposé être à l'origine d'une meilleure séparation des charges photogénérées (Figure 1.17).

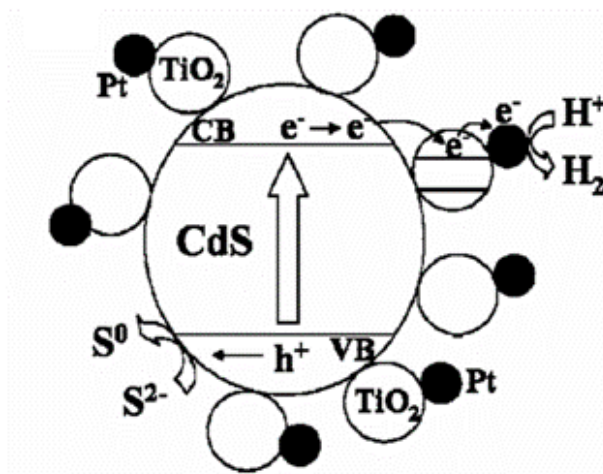


Figure 1.17 : Mécanisme de transfert de charge dans le complexe CdS/TiO₂/Pt¹⁸²

Le platine va également favoriser la séparation des paires électron/trou. Du fait de ce mécanisme de transfert de charge, la présence de platine à la surface du TiO₂ semble permettre d'obtenir de meilleures activités photocatalytiques que lorsque ce dernier se retrouve à la surface de CdS¹⁸². Ce paramètre peut être directement contrôlé par la méthode de dépôt du cocatalyseur.

4.3 Les mécanismes photocatalytiques de production d'hydrogène

La production d'hydrogène par photocatalyse se base sur la décomposition de nombreuses espèces organiques (alcools, acides, ...). L'objectif principal de la photocatalyse reste toutefois d'utiliser directement l'eau, ou des effluents pollués comme source d'hydrogène. Les mécanismes de production d'hydrogène sont bifonctionnels et nécessitent donc la présence d'un photocatalyseur (TiO₂) et d'un cocatalyseur (Pt).

4.3.1 Mécanisme de déshydrogénation d'un alcool

Lorsque le réactif utilisé pour produire de l'hydrogène est un alcool pur, la réaction photocatalytique résultante correspond à la déshydrogénation de cet alcool^{183,184}. La Figure 1.18 représente les différentes étapes qui constituent ce mécanisme.

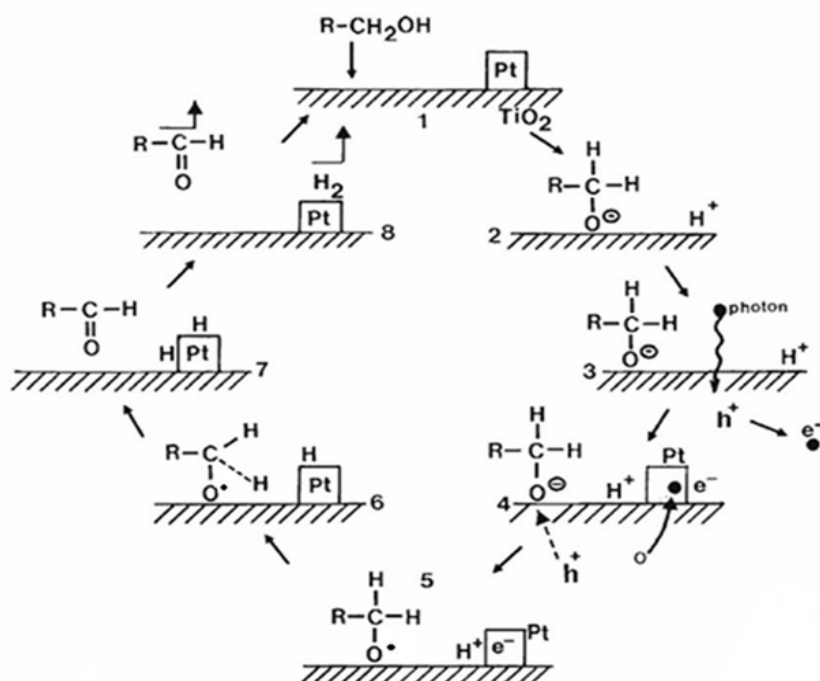
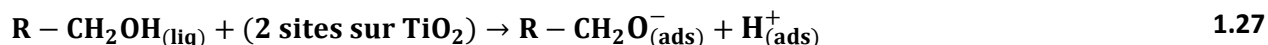


Figure 1.18 : Mécanisme de déshydrogénation photocatalytique d'un alcool¹⁸⁴

Les différentes étapes sont les suivantes :

- 1 et 2 : Chimisorption dissociative de l'alcool :



- 3 : Génération d'une paire électron/trou à partir d'un photon absorbé par TiO_2
- 4 : Dissociation de la paire électron/trou ; l'électron est capturé par la particule de métal (Pt) tandis que le trou reste dans TiO_2 et réagit avec l'alcoolate (oxydation) :



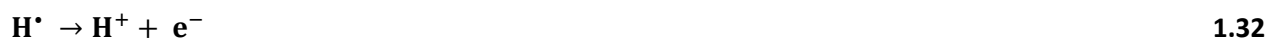
- 5 : Réduction du proton à la surface de la particule métallique contenant un excès d'électron :



- 6 : Formation d'un atome d'hydrogène par coupure homolytique d'une liaison C-H et réarrangement en aldéhyde :



- 7 : Protonation, « *spill-over* » du proton jusqu'à la surface du platine, puis réduction de l'atome d'hydrogène à la surface de la particule de métal :



- 8 : Recombinaison des atomes d'hydrogène et évacuation:



Cette réaction aboutit à la formation d'hydrogène et de l'aldéhyde (ou la cétone) correspondant à l'alcool choisi (Eq. 1.31 et Eq. 1.34). Les activités photocatalytiques pour les différents alcools sont souvent obtenues dans cet ordre : méthanol \geq éthanol > propanol > butanol^{183,185}.

4.3.2 La dissociation de l'eau « *water splitting* »

La dissociation de l'eau (*water splitting*) est l'une des réactions les plus attractives pour la production d'hydrogène. En effet, l'objectif est d'utiliser l'énergie solaire pour obtenir de l'hydrogène à partir d'eau, puis d'utiliser directement cet hydrogène pour produire de l'électricité via une pile à combustible, avec l'eau comme seul sous-produit.

Le mécanisme de dissociation de l'eau suit deux demi-réactions électrochimiques : l'oxydation de l'eau (Eq. 1.35) et la réduction du proton (Eq. 1.36).



On obtient ainsi l'équation bilan donnée par l'Eq. 1.20. La dissociation de l'eau (Eq. 1.20) est une réaction endothermique et nécessite donc l'apport d'énergie ($\Delta G = 238$ kJ/mol). Ainsi l'hydrogène et l'oxygène qui sont produits et adsorbés à la surface du catalyseur peuvent rapidement réagir pour reformer l'eau. L'emploi de carbonate (Na_2CO_3) semble faciliter la désorption de ces espèces et limiter cette réaction inverse¹⁸⁶.

En plus des contraintes classiques sur le choix du photocatalyseur, ce dernier doit présenter une bande de conduction avec un potentiel électrochimique inférieur à celui du couple redox H^+/H_2 pour réduire l'hydrogène et présenter une bande de valence avec un potentiel électrochimique supérieur à celui du couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour oxyder l'eau, limitant d'avantage le choix du photocatalyseur. La Figure 1.19 représente l'énergie de largeur de bande interdite pour différents semiconducteurs étudiés en photocatalyse, ainsi que la position de leurs bandes de valence et de conduction. Ainsi, tous les photocatalyseurs ne sont pas capables de réduire l'hydrogène ou d'oxyder l'eau. Le TiO_2 (anatase), SrTiO_3 , KTaO_3 ou encore CdS figurent parmi la liste des candidats potentiellement utilisables, toutefois, la largeur de bande interdite de ces derniers ne leur permet de travailler que dans la partie UV du spectre solaire.

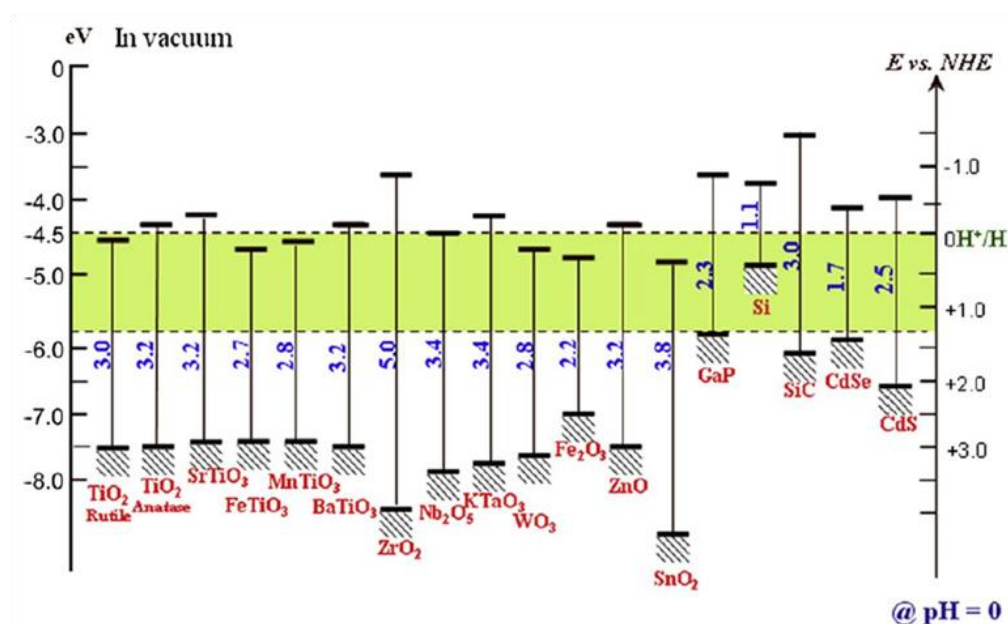


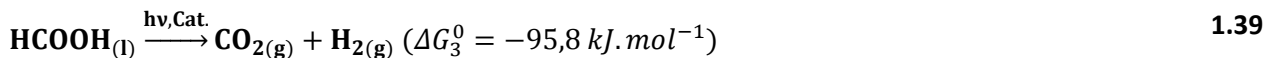
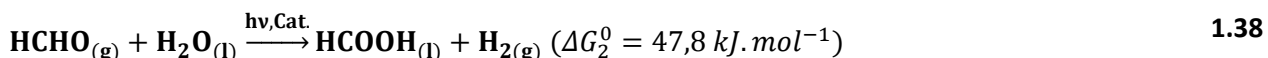
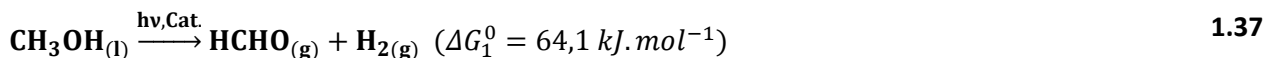
Figure 1.19 : Position des bandes de valence et de conduction, et largeur de la bande interdite pour différents semiconducteurs étudiés en photocatalyse, par rapport au potentiel de l'eau¹⁸⁷

La conversion d'énergie solaire en hydrogène reste faible pour cette réaction, inférieure à 0,5 %¹⁸⁷. Cette efficacité demeure trop faible pour un éventuel développement industriel, vis-à-vis de sa viabilité économique.

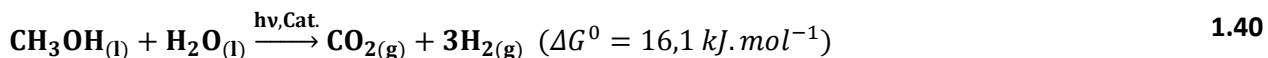
4.3.3 Le reformage photocatalytique d'un alcool

Le reformage photocatalytique de composés organiques tels que les alcools, est une autre méthode de production d'hydrogène. Ces réactions sont généralement constituées de plusieurs étapes successives aboutissant à la formation de CO_2 et H_2 , avec différents ratios

stœchiométriques en fonction du composé initial. Ces mécanismes permettent d'extraire l'hydrogène de la molécule d'eau. Le méthanol permet ce type de réaction de reformage photocatalytique. Son mécanisme est constitué de trois étapes successives^{175,183,188,189} :



La première étape du mécanisme (Eq. 1.37) correspond à la réaction de déshydrogénation du méthanol et aboutit à la formation de formaldéhyde et d'hydrogène. Le formaldéhyde qui reste adsorbé à la surface du catalyseur peut ensuite réagir avec l'eau pour former l'acide formique et de l'hydrogène (Eq. 1.38). S'ensuit la dissociation de l'acide formique en hydrogène et en dioxyde de carbone. Si les deux premières étapes du mécanisme sont endothermiques, la dernière étape est exothermique, aboutissant à une réaction bilan faiblement endothermique ($\Delta G^0 = 16,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'hydrogène et le dioxyde de carbone sont obtenus avec un ratio molaire H_2/CO_2 égal à 3 lorsque la stœchiométrie est atteinte (Eq. 1.40).



Les vitesses de production en hydrogène obtenues sont très intéressantes pour ce type de réaction. En effet, elles ne varient pas significativement que l'on soit à de faibles ou fortes concentrations en méthanol (entre 5,0 et 24,7 mol.L⁻¹)^{162,183,190}.

Compte tenu de son procédé de fabrication, le méthanol n'est pas le composé le plus intéressant pour produire l'hydrogène (cf : chapitre 1, 3.1). D'autres alcools ont également été étudiés en reformage. L'éthanol (bio-éthanol) est plus intéressant dans ce type de processus¹³¹. D'autant que ce dernier affiche des vitesses de production en hydrogène similaires à ce qui est obtenu pour le méthanol^{191,192}. La Figure 1.20 montre différentes vitesses de production en fonction de l'alcool utilisé en reformage.

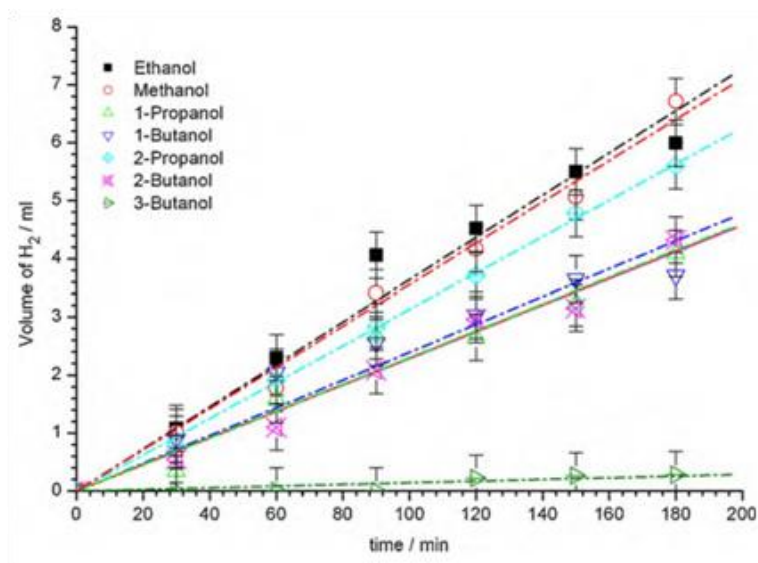


Figure 1.20 : Production d'hydrogène en fonction de différents types d'alcools (3-butanol => tert-butanol)¹⁹¹

Ainsi, l'activité photocatalytique obtenue est dépendante du nombre d'atomes d'hydrogène situés sur le carbone en position α de la fonction alcool. Toutefois ce n'est pas le seul paramètre, la disponibilité des atomes d'hydrogène vis-à-vis de la conformation spatiale de la molécule et la facilité à dissocier les liaisons C-C en position α de la fonction alcool vont également affecter les vitesses de production obtenues¹⁹¹.

L'hydrogène produit par photocatalyse n'est pas pur. Les espèces présentes dans la phase gaz vont être dépendantes des composés organiques utilisés pour le reformage. Le Tableau 1.7 récapitule les principales espèces produites, et identifiables dans la phase gaz, en fonction de l'alcool utilisé.

Tableau 1.7 : Principaux produits identifiés pouvant être présents dans la phase gaz lors du reformage photocatalytique de différents alcools^{191,193}

Alcool	Produits
Méthanol	H ₂ , CO ₂ , HCHO
Ethanol	H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , CH ₃ CHO
1-Propanol	H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₅ CHO, (CH ₃) ₂ CO
2-Propanol	H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , C ₃ H ₈ , (CH ₃) ₂ CO

L'hydrogène est ainsi accompagné de différentes espèces telles que du CO₂, des alcanes, des aldéhydes et des cétones. La présence d'alcool dans la phase gaz n'est pas souvent reportée, toutefois il existe une pression de vapeur saturante de l'alcool, en fonction de sa nature et de sa concentration.

Il existe une grande variété de réactions photocatalytiques et de photocatalyseurs pour produire de l'hydrogène. Actuellement, le dioxyde de titane (TiO₂), avec dépôt de nanoparticules de platine, reste le photocatalyseur le plus efficace, malgré ses limites sur l'absorption du rayonnement solaire. Les alcools sont souvent utilisés comme molécules modèles pour la production d'hydrogène par photocatalyse. La grande variété de composés organiques utilisables en photocatalyse permet d'envisager des systèmes de production basés sur des effluents liquides pollués, comme c'est le cas pour d'autres méthodes¹⁹⁴.

5 Positionnement de l'étude

L'hydrogène est un futur vecteur d'énergie envisagé pour le stockage d'énergie. Toutefois, sa production, son stockage et sa distribution restent des enjeux primordiaux à son développement industriel. La grande majorité des réactions de production d'hydrogène sont endothermiques. Aussi, la capacité de convertir l'énergie solaire en hydrogène à partir d'effluents pollués, par l'intermédiaire de la photocatalyse demeure une voie intéressante. Toutefois, la possibilité d'alimenter directement une PEMFC à partir d'hydrogène photocatalytique n'a pas encore été réalisée.

La production d'hydrogène par photocatalyse est limitée par de nombreux paramètres. L'activité photocatalytique est fortement dépendante du photocatalyseur utilisé, que se soit sur l'absorption du spectre d'irradiation solaire ou la séparation des charges photogénérées. Un effet de synergie par transfert d'électrons entre les différentes phases cristallographiques qui constituent un catalyseur polyphasique semble améliorer l'activité photocatalytique. Cet effet demeure toutefois sujet à discussion et n'est pas encore bien établi. La synthèse de photocatalyseurs monophasiques et polyphasiques issus d'une même méthode pourrait répondre à cette problématique.

La réaction photocatalytique de dissociation de l'eau ne permet pas d'atteindre des efficacités de conversion de l'énergie solaire en hydrogène supérieure à 0,5 %. Aussi, les réactions de reformage et de déshydrogénation photocatalytiques d'alcools seront étudiées pour obtenir de meilleures vitesses de production en hydrogène. Le méthanol sera utilisé en tant que molécule modèle pour la production d'hydrogène par photocatalyse.

Chapitre 2 Partie Expérimentale

Ce chapitre décrit l'ensemble des méthodes utilisées pour la synthèse des catalyseurs, les méthodes de caractérisations, les tests photocatalytiques ainsi que la pile à combustible utilisée.

1 Listes des produits utilisés

1.1 Réactifs

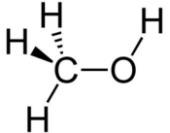
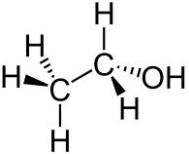
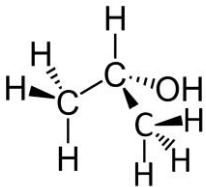
La liste des réactifs utilisés pour la synthèse des photocatalyseurs Pt/TiO₂ est reportée dans le Tableau 2.1, tandis que celle de ceux utilisés pour la production d'hydrogène par photocatalyse se trouve dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.1 : Liste des réactifs pour la synthèse des catalyseurs

Composés	Principaux réactifs		Fournisseurs
	Formules	Pureté (%)	
Oxychlorure de titane	TiOCl ₂ , 1,4HCl, 7H ₂ O	≥ 50 - 60	Millenium Chemicals
Hydroxyde de potassium	KOH	≥ 85	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	37	Merck
Chlorure de potassium	KCl	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Acide hexachloroplatinique hexahydraté	H ₂ PtCl ₆ , 6H ₂ O	99,995	Sigma-Aldrich

Trois alcools différents ont été utilisés comme molécules modèles pour la production d'hydrogène par photocatalyse : le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol (2-propanol). Ces trois alcools diffèrent de par leur conformation spatiale, leur pression de vapeur saturante ainsi que le nombre d'atomes d'hydrogène situés sur le carbone en position α de la fonction alcool.

Tableau 2.2 : Liste des réactifs pour la production d'hydrogène par photocatalyse

Composés	Formules	Pureté (%)	Pression de vapeur saturante à 20°C (Pa)	Fournisseurs
Méthanol		99,9	12 300	Sigma-Aldrich
Ethanol		99,8	5 800	Carlo ERBA
Isopropanol		99,8	4 400	Sigma-Aldrich

1.2 Catalyseur commercial

Un TiO₂ commercial (Aeroxide P25) fourni par Evonik a été utilisé pour la production d'hydrogène par photocatalyse. Ce catalyseur est souvent utilisé comme référence dans les travaux qui portent sur l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs. Il est constitué de deux phases cristallographiques (anatase et rutile) et peut contenir une phase amorphe. Ses principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3: Principales caractéristiques structurales du TiO₂ P25^{156,195}

Fraction massique (%)	Taille moyenne des cristallites (nm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Anatase : 73 - 85	Anatase : 21	50
Rutile : 14-17	Rutile : 31	
Amorphe : 0-13	-	

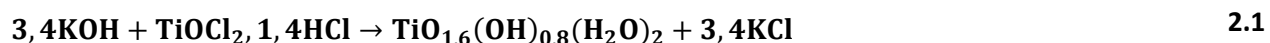
2 Elaboration des photocatalyseurs

2.1 Synthèse de TiO₂

La synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) s'effectue en plusieurs étapes. La première étape de cette synthèse consiste à préparer une solution colloïdale de TiO₂ amorphe. Cette solution est alors mise dans différentes conditions opératoires (pH, agent structurant, ...) avant de subir un traitement hydrothermal pour obtenir le catalyseur cristallisé.

2.1.1 Préparation de la suspension colloïdale contenant le complexe de titane

L'oxychlorure de titane (TiOCl₂, 1,4HCl, 7H₂O) est le précurseur utilisé. Une réaction acide-base avec de l'hydroxyde de potassium (Sigma-Aldrich, KOH) aboutit à la formation de TiO₂ amorphe en suivant l'Eq. 2.1. Le TiO₂ amorphe correspond à un polycondensat neutre du titane du type TiO_x(OH)_(4-2x)(H₂O)₂.



La solution d'hydroxyde de potassium (5 mol.L⁻¹) est ajoutée lentement à 100 mL d'oxychlorure de titane (5 mol.L⁻¹), sous agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel blanc, à la neutralité du milieu. Ce gel est ensuite dispersé en passant en milieu basique (20 mL KOH). Le sel (KCl) formé pendant la synthèse, est éliminé par une série de lavages à l'eau déminéralisée suivie d'une séparation par centrifugation. L'élimination du sel est suivie par mesure de conductivité (CON 1500, Cyberscan, Eutech Instruments) du surnageant après chaque centrifugation. Les lavages sont réalisés jusqu'à un écart inférieur à 0,1 mS.cm⁻¹ sur deux mesures de conductivité successives.

2.1.2 Mise en condition et traitement hydrothermal

La concentration du TiO₂ dans la solution colloïdale préalablement préparée, est déterminée par mesure de l'extrait sec sur 10 mL à 450°C pendant 12 h. La solution colloïdale est alors fractionnée en plusieurs volumes (70 mL). Les conditions de synthèse sont alors ajustées pour chaque volume :

- Ajustement du pH (RS 232 Meter, 1000^{pH}, cyberscan avec sonde Bioblock, scientific OCT 10) avec HCl et/ou KOH (entre pH = 0,0 et 11,0).
- Ajout de sel (KCl) en tant qu'agent structurant dans un rapport molaire K/Ti variant entre 0 et 2.

Ces solutions sont alors introduites dans des flacons fermés en téflon, puis insérées dans des autoclaves avant de leur faire subir un traitement hydrothermal dans différentes conditions :

- Température du traitement (entre 140 et 200°C).
- Durée du traitement (entre 5 et 96h).

À l'issue du traitement hydrothermal, les solutions récupérées subissent une série de lavages à l'eau par centrifugation, comme précédemment. Les suspensions de TiO_2 cristallisées, sont ensuite séchées à 110 °C pendant 24 h, avant d'être broyées.

2.1.3 Recristallisation

Il est également possible de synthétiser TiO_2 dans une forme cristallographique (anatase dans ce travail) par une première synthèse hydrothermale, avant de lui faire subir à nouveau un traitement hydrothermal dans d'autres conditions (*swing* pH entre un pH basique, puis acide) pour favoriser la formation d'une autre phase cristallographique (rutile par exemple). C'est notamment par de tels traitements que les catalyseurs constitués des deux phases anatase et rutile ont été obtenues.

2.2 Méthodes de dépôt du platine

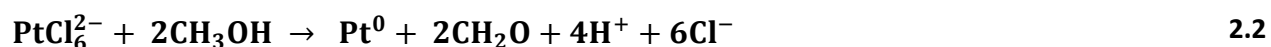
Différentes méthodes ont été utilisées pour le dépôt du cocatalyseur (nanoparticules de Pt) sur la surface du photocatalyseur (TiO_2) :

Imprégnation à humidité naissante : Il s'agit d'une méthode classique et très utilisée en catalyse, dans laquelle la surface du catalyseur (TiO_2) est imprégnée goutte à goutte avec une solution très concentrée (34,74 mmol.L⁻¹ en Pt) en acide hexachloroplatinique hexahydraté ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le dépôt sur la poudre est alors homogénéisé à l'aide d'une spatule. Après une période de maturation de 5h à température ambiante, la poudre est séchée à l'étuve pendant 12h à 100°C. La poudre subit alors un traitement de réduction du platine sous un débit d'hydrogène pur de 100 mL.min⁻¹ pendant 3h à 300°C.

Imprégnation à échange d'ions : le catalyseur (TiO_2) est mélangé à une solution moins concentrée en acide hexachloroplatinique hexahydraté (0,97 mmol.L⁻¹ en Pt), soit un volume de solution beaucoup plus important que pour la concentration précédente (34,74 mmol.L⁻¹ en Pt) pour obtenir une même quantité de platine. Ce volume, plus important que dans la méthode précédente, permet d'agiter la solution pendant 1h30 afin de l'homogénéiser, avant de la

sécher à 100°C pendant 24h. Comme pour la méthode précédente, la poudre subit un traitement de réduction sous un débit d'hydrogène pur de 100 mL.min⁻¹ pendant 3h à 300°C.

dépôt par photoréduction : le catalyseur (TiO₂) est ajouté à une solution d'acide hexachloroplatinique hexahydraté (0,97 mmol.L⁻¹ en Pt) dans le méthanol. La solution est irradiée avec une lampe HPK 125W de Phillips pour réduire, par photocatalyse, les ions hexachloroplatiniques à la surface du catalyseur avec les électrons photogénérés tandis que le méthanol est oxydé par les trous photogénérés, comme illustrée par l'Eq. 2.2.



Contrairement aux méthodes précédentes, aucun traitement de réduction sous hydrogène et à haute température, n'est nécessaire par l'emploi de cette méthode.

3 Caractérisations des catalyseurs

Dans cette partie les différentes méthodes utilisées pour caractériser les catalyseurs préparés sont décrites.

3.1 Caractérisations de TiO₂

3.1.1 Analyse structurale et composition des phases

La détermination des phases cristallographiques, de leur composition cristalline ainsi que l'évaluation de la taille moyenne des cristallites pour chaque phase est réalisée par diffraction des rayons X sur les poudres de TiO₂. La diffraction des rayons X est une technique universellement employée pour caractériser les matériaux cristallisés. Pour qu'il y ait diffraction, la loi de Bragg (Eq. 2.3) doit être respectée. Les indices de Miller nommés h k l, représentent trois indices entiers définissant une famille de plan (un plan et l'ensemble des plans parallèles à ce dernier) du réseau cristallin. Ainsi lorsqu'un faisceau monochromatique de rayon X atteint une famille de plan (hkl), il y a diffraction si la différence de marche entre les rayons réfléchis sur les plans successifs est un multiple de la longueur d'onde.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad 2.3$$

Avec d_{hkl} : distance interréticulaire de la famille de plan (hkl) (nm)

θ : l'angle entre le faisceau incident et la famille de plan (hkl) (en °)

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement X (nm)

Les plans (hkl) qui répondent à cette condition sont fortement dépendants du réseau cristallin étudié. Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus sur un diffractomètre Brucker D8 Advance A25, utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 0,1541$ nm). La gamme d'angle (2θ) varie entre 5° et 85° . Le traitement des diffractogrammes se fait à partir du logiciel *X'Pert HighScore Plus*.

Les phases cristallographiques sont identifiées à partir des fiches JCPDS (annexe I). Celles utilisées correspondent aux fiches 00-021-1276 pour la phase rutile, 00-021-1272 pour la phase anatase et 00-029-1360 pour la phase brookite.

La taille moyenne des cristallites (L_{hkl}) dans la direction perpendiculaire au plan (hkl), est déterminée par application de la méthode de Scherrer (Eq. 2.4) sur les pics correspondant aux plans (110), (101) et (121) pour les phases rutile, anatase et brookite respectivement.

$$L_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad 2.4$$

Avec k : facteur de forme lors de l'utilisation de la largeur à mi-hauteur (= 0,9)

θ_{hkl} : Position angulaire du sommet du pic (= $2\theta/2$) (en $^\circ$)

β_{hkl} : la largeur à mi hauteur, corrigée de l'élargissement instrumental (Eq. 2.5)

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_{\text{mesuré}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2 \quad 2.5$$

Avec $\beta_{\text{instrumental}} = 0,06^\circ$ avec ce type de diffractomètre

La composition cristalline des catalyseurs est déterminée par la méthode de simulation Rietveld du logiciel *X'Pert HighScore Plus*, en s'appuyant sur une base de données ICSD (n°9161 pour la phase rutile, n°9852 pour la phase anatase et n°15409 pour la phase brookite). La détermination des fractions massiques par cette méthode ne prend en compte que les phases cristallisées de TiO_2 mentionnées précédemment, et aucunement l'éventuelle présence de phase amorphe ou d'autres phases cristallines présentes.

3.1.2 Mesure des surfaces spécifiques

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées via un appareil ASAP 2020 par adsorption/désorption d'azote à 77 K. Les échantillons (≈ 100 mg) subissent une étape de

désorption sous un vide secondaire à 250°C pendant 2h30, avec une montée en température de 8°C.min⁻¹, pour éliminer l'air, l'eau et toutes espèces adsorbées à leur surface. L'aire spécifique est obtenue par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) sur 5 points à des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,25.

3.1.3 Spectroscopie par réflexion diffuse

Les spectres d'absorption des catalyseurs sont déterminés par spectroscopie par réflexion diffuse. Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure 2.1.

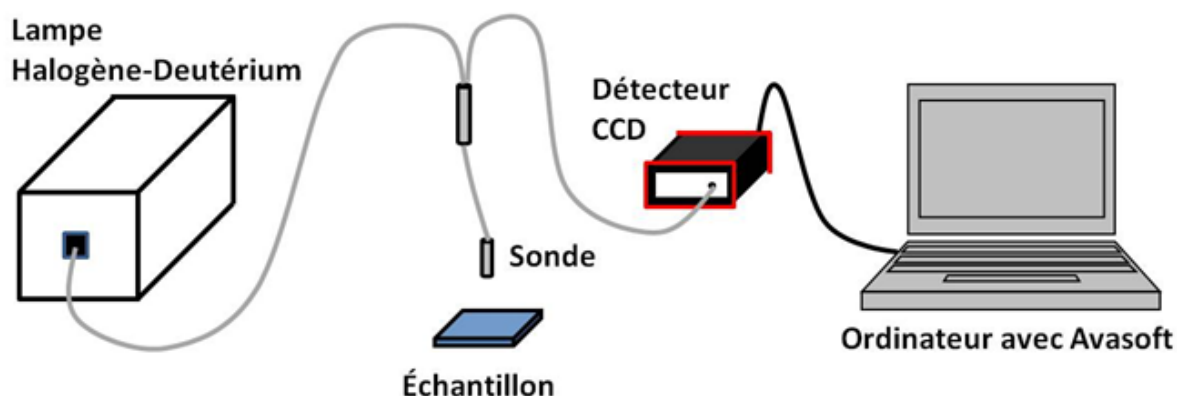


Figure 2.1 : Dispositif expérimental pour la mesure de réflexion diffuse

Une lampe Halogène-Deutérium (Avalight-DHS, Avantes), émettant un spectre continu entre 215 et 1700 nm, est utilisée comme source lumineuse pour irradier les échantillons. La sonde lumineuse (FCR-7UV-400-2-ME) est constituée de sept fibres optiques (Figure 2.2). Six de ces dernières vont conduire la lumière issue de la lampe jusqu'aux échantillons, tandis que la fibre centrale va récolter le rayonnement réfléchi pour le transmettre à un dispositif à transfert de charges (détecteur CCD) muni d'un monochromateur de type Czerny-Turner (AvaSpec-2048, Avantes). Le logiciel Avasoft 7.0 est utilisé pour récolter les données.

Le sulfate de baryum (BaSO_4 , Sigma-Aldrich) est utilisé comme échantillon de référence.

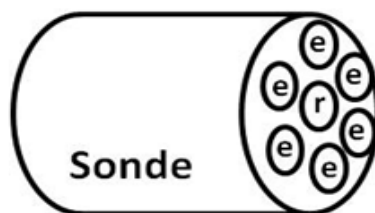


Figure 2.2 : Schéma de la sonde, r : fibre optique réceptrice et e : fibres optiques émettrices

La largeur de bande interdite peut également être estimée à partir de ce type de mesure en utilisant une fonction de Kubelka-Munk (Eq. 2.6) et l'équation de Tauc (Eq. 2.7)¹⁵⁷.

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d} \quad 2.6$$

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} \propto h\nu - E_g \quad 2.7$$

Avec α : coefficient d'absorption (m^{-1})

s : coefficient de diffusion (m^{-1})

R_d : réflexion diffuse ($= I/I_0$) (%)

h : constante de Planck ($= 6,63.10^{-34}$ J.s)

ν : fréquence d'oscillation ($= c/\lambda$ avec $c = 3,0.10^8$ m.s⁻¹) (s⁻¹)

E_g : largeur de bande interdite (J)

n : constante relative au mode de transition ($= 2$ dans le cas d'un semiconducteur à transition indirecte, comme c'est le cas pour TiO₂, ou $\frac{1}{2}$ dans le cas d'une transition directe).

3.1.4 Détermination du rayon hydrodynamique des particules de TiO₂

La théorie de diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été utilisée pour déterminer le rayon hydrodynamique des particules de TiO₂ en suspension. Cette méthode de spectroscopie est basée sur l'analyse du spectre diffusé de la lumière, pour des particules soumises à un mouvement brownien dans un solvant donné.

La relation de Stokes-Einstein (Eq. 2.8) permet de relier le coefficient de diffusion de la lumière (D_z en m².s⁻¹) au diamètre hydrodynamique des particules (ϕ_h en m), dans un milieu sans convection forcée.

$$D_z = \frac{k_B T}{3\pi\eta\phi_h} \quad 2.8$$

Avec k_B : la constante de Boltzmann ($= 1,3806.10^{-23}$ J.K⁻¹)

T : la température (K)

η : La viscosité du solvant (Pa.s)

Comme illustré sur la Figure 2.3, contrairement à la microscopie électronique à transmission (MET) qui permet de mesurer la taille des particules, le diamètre hydrodynamique des particules, prend en compte la sphère de solvation de ces dernières en plus de leur taille. En outre, lorsqu'il s'agit d'agglomérats de particules en suspension, le diamètre hydrodynamique est mesuré sur la taille totale de l'agglomérat et non sur les particules qui le constituent.

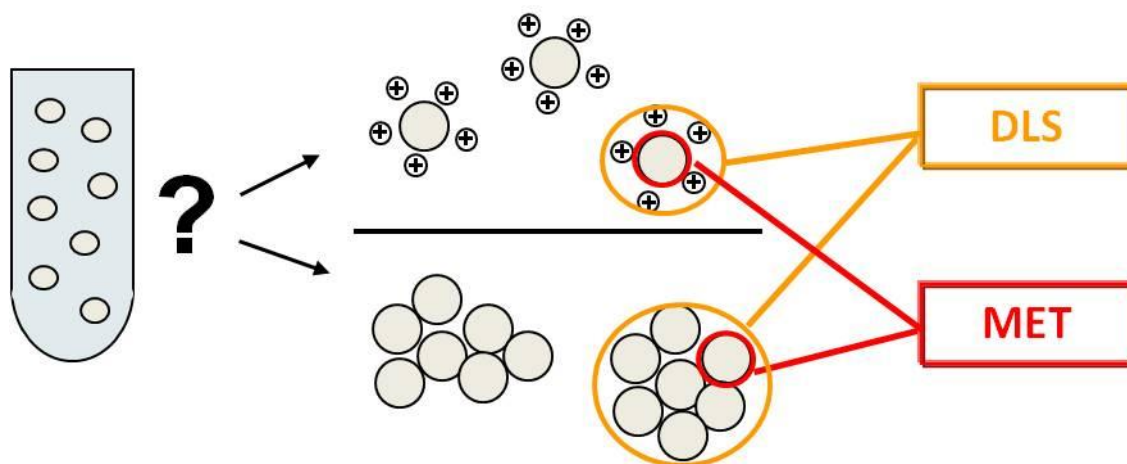


Figure 2.3 : Identification du diamètre hydrodynamique par DLS

Les mesures ont été réalisées sur un analyseur de taille de particules VASCO (*Cordouan Technologies*) et le logiciel nanoQ. La principale limite sur ce type d'analyse provient de nos solutions colloïdales de TiO_2 . En effet, une partie des particules de TiO_2 en suspension a tendance à décanter au fond des contenants, en l'absence d'agitation. Comme les mesures ne sont pas réalisables sous agitation, les suspensions préparées sont laissées sans agitation pendant 1h, les surnageants (qui sont plus stables) sont alors analysés par cette méthode. Cette analyse ne prend donc en compte qu'une partie de la population réelle des particules de TiO_2 .

3.1.5 Analyse de la teneur massique d'espèces résiduelles

La teneur résiduelle en potassium des échantillons de TiO_2 issus de la synthèse hydrothermale a été déterminée par le service d'analyse de l'IRCELYON par spectrométrie par torche à plasma ICP-OES. Le dosage des ions chlorures a été effectué par le service central d'analyse du CNRS (Solaize).

3.2 Caractérisations des particules de platine

3.2.1 Mesure de la teneur en platine déposée

La teneur en platine a été déterminée par le service d'analyse de l'IRCELYON par spectrométrie par torche à plasma ICP-OES, suite à la mise en solution des échantillons par attaque à l'acide fluorhydrique (HF).

3.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La taille et la morphologie des particules de platine ont été observées par microscopie électronique à transmission (MET, JEOL JEM 2010), avec une tension accélératrice de 200 keV. Ce microscope est équipé d'une pointe LaB₆. Le logiciel ImageJ est utilisé pour le traitement des images pour la distribution en taille des particules de platine.

Les échantillons sont préalablement préparés par une méthode dite de « réplique ». Cette méthode consiste en une étape de dissolution du TiO₂ par attaque à l'acide fluorhydrique (HF), avant de récupérer les particules de Pt sur une grille.

3.2.2.1 Distribution en taille des nanoparticules de platine

La distribution en taille des particules de platine a été déterminée à partir de la mesure du diamètre de Fèret (D_F) des particules de platine observées. Cette méthode consiste en la mesure de la largeur de la plus petite bande de plan, parallèle à une direction donnée pour l'ensemble des mesures, qui contient entièrement l'image de la particule, comme illustrée par la Figure 2.4.

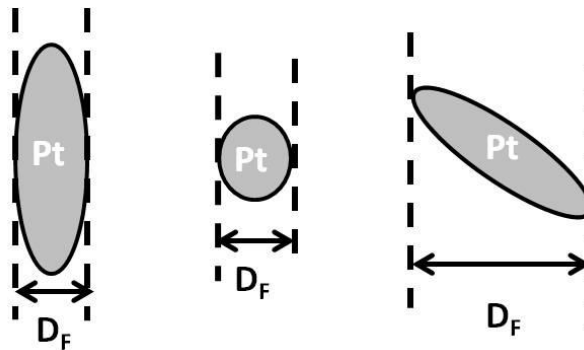


Figure 2.4 : Diamètre de Fèret

Un modèle d'affinement de distribution de Gauss donnée par l'Eq. 2.9, est utilisé pour obtenir la distribution en taille des particules de platine. Plusieurs distributions de Gauss peuvent être nécessaires pour affiner la distribution en taille des particules.

$$f = \sum_i (N_i \times \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp(-\frac{(D_F - D_{MFi})^2}{2\sigma_i^2})) \quad 2.9$$

Avec f : la fréquence (% pondéral)

N_i : coefficient de correction

σ_i : la déviation standard (nm)

D_{MFi} : diamètre de Fèret moyen pour une population de particules (nm)

Plusieurs pas de mesure sont utilisés pour déterminer les distributions en taille, en fonction du nombre total de particules ($nb_{pa.}$) mesuré et de la gamme de variation en taille des particules ($v_{pa.}$) :

Pas de 0,2 nm : $nb_{pa.} \geq 900$ et $v_{pa.} \leq 5$ nm

Pas de 0,5 nm : $200 < nb_{pa.} < 900$ et $5 < v_{pa.} < 15$ nm

Pas de 1,0 nm : $nb_{pa.} \leq 200$ et $v_{pa.} \geq 15$ nm

3.2.2.2 Détermination de l'indice d'allongement

L'indice d'allongement (Eq. 2.10) permet d'estimer la morphologie des particules de platine, notamment dans le cas de particules isotropes ($IA \approx 1$) ou anisotropes ($IA < 1$).

$$IA = \frac{D_{MI}}{D_{ML}} \quad 2.10$$

Avec D_{MI} : Diamètre moyen sur la largeur des particules (nm)

D_{ML} : Diamètre moyen sur la longueur des particules (nm)

Des distributions spécifiques en taille sont réalisées pour déterminer les diamètres moyens sur la largeur et la longueur des particules. Les définitions pour ces diamètres sont les suivantes :

- Diamètre sur la largeur des particules (D_{MI}) : plus courte longueur qui coupe l'image de la particule en deux moitiés de superficies égales.
- Diamètre sur la longueur des particules (D_{ML}) : plus grande longueur qui coupe l'image de la particule en deux moitiés de superficies égales.

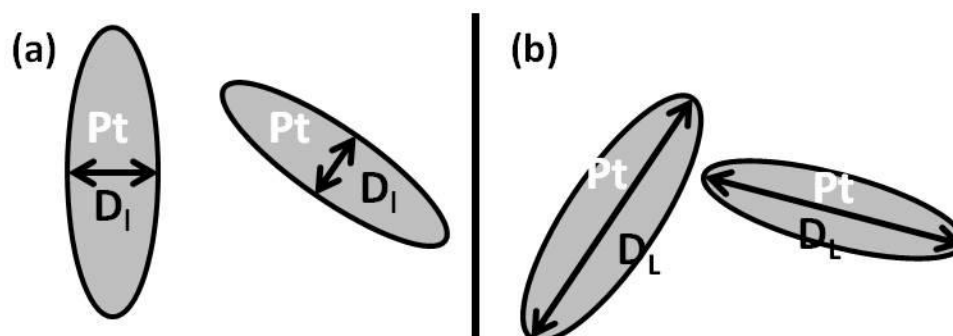


Figure 2.5 : Diamètre sur la largeur D_I (a) et diamètre sur la longueur D_L (b)

La moyenne de ces diamètres sur l'ensemble des particules observées, permet d'obtenir les diamètres moyens respectifs sur la largeur et la longueur. Dans le cas de particules isotropes les diamètres moyens sur la largeur et la longueur sont équivalents et l'indice d'allongement est proche de 1. Aussi cette étude n'est réalisée que sur des échantillons dont la distribution en taille des particules nécessite plusieurs distributions de Gauss pour être affinée.

4 Tests photocatalytiques

4.1 Mesures d'irradiance

Un dispositif de mesure d'irradiance est régulièrement utilisé pour suivre l'évolution des flux de photons émis par les lampes (Figure 2.6).

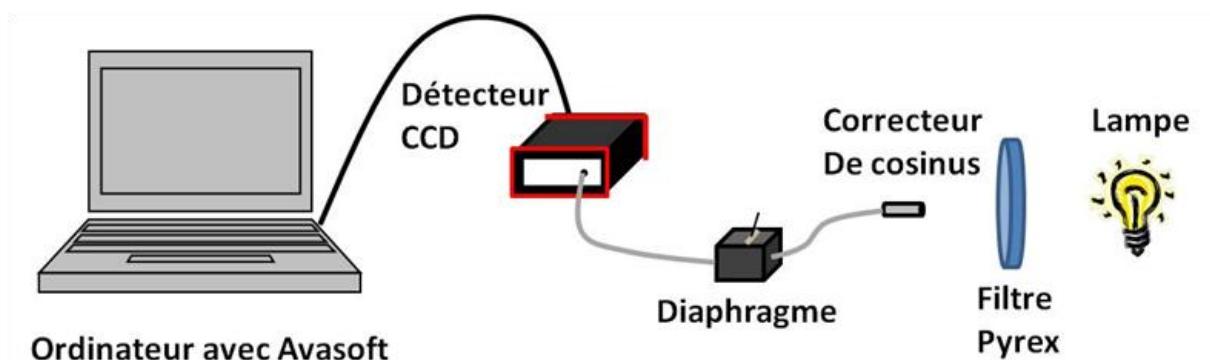


Figure 2.6 : Dispositif expérimental pour les mesures d'irradiance des lampes

Le flux de photons émis par les lampes traverse dans un premier temps un filtre en pyrex. Ce filtre est équivalent à la paroi d'un réacteur photocatalytique en pyrex (même épaisseur), qui coupe les longueurs d'ondes inférieures à 290 nm (Figure 2.8). Dans le cas des lampes HPK, la mesure est effectuée directement à travers la fenêtre optique du réacteur

photocatalytique, ce dernier étant positionné après la cuve à eau comme pendant un test photocatalytique (cf : chapitre 2, 4.2).

Des fibres optiques assurent le transport de la lumière, du correcteur de cosinus jusqu'au détecteur CCD, en passant par un diaphragme (nécessaire pour éviter toute saturation du détecteur CCD par le flux lumineux). Préalablement, ces mesures nécessitent une calibration à l'aide d'une lampe Avalight-DHS (Avantes) combinant des lampes deutérium et halogène.

Deux lampes ont été utilisées, une lampe UV à vapeur de mercure haute pression (Philips HPK 125 W) et une lampe UVA (Philips CLEO COMPACT 15 W). Ces lampes présentent différentes formes (Figure 2.7) et spectres d'émission (Figure 2.8).

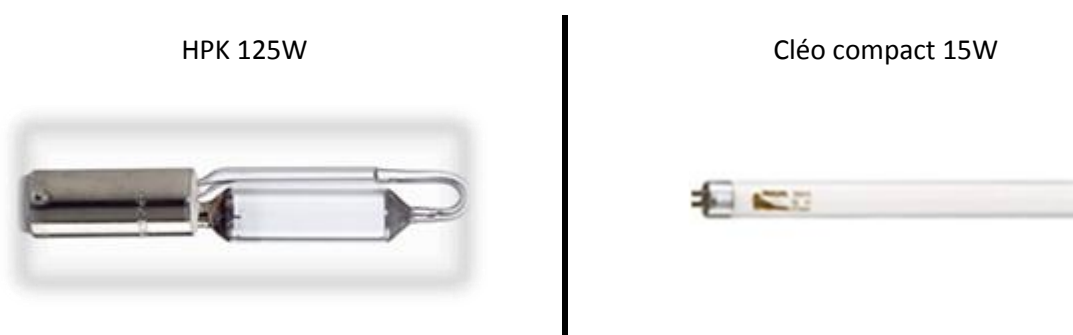


Figure 2.7 : Formes des lampes utilisées

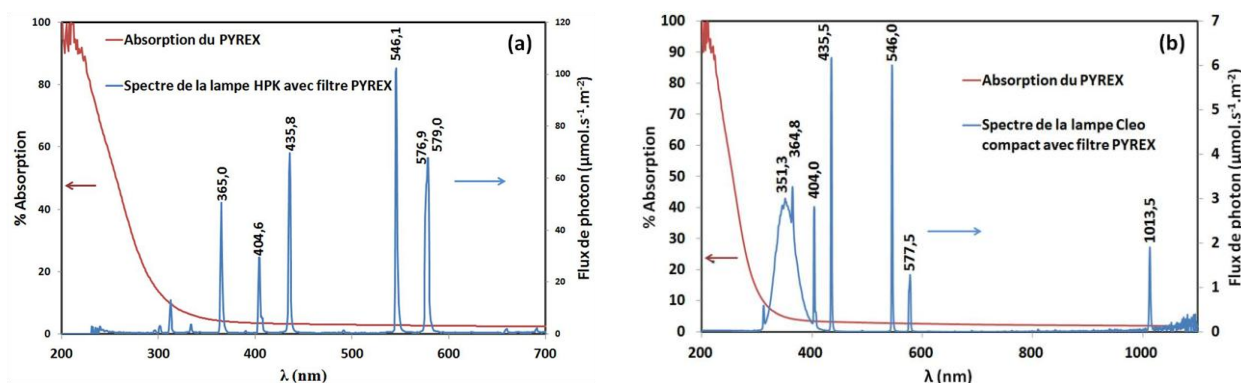


Figure 2.8 : Spectre d'irradiation des la lampe HPK (a) et Cleo compact (b) à travers le filtre Pyrex

La puissance d'irradiation mesurée entre 300 nm et 400 nm à 1 cm de distance du système de lampe vaut respectivement $8,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ et de $5,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour les lampes HPK et Cléo compact. Le Tableau 2.4 récapitule les flux de photons reçus par les photoréacteurs disposés à 1 cm des lampes. Le flux de photons pour la lampe Cléo compact, donné dans le Tableau 2.4, correspond à un flux moyen mesuré sur l'ensemble des lampes de ce type utilisé

dans le montage expérimental du chapitre 5. Celui de la lampe HPK correspond au flux émis par la lampe pour toutes les expériences réalisées dans le chapitre 4.

Tableau 2.4: Flux de photons reçus à 1 cm de distance, pour les lampes HPK et Cléo compact

Longueur d'onde (nm)	Flux de photons ($\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	
	Philips HPK 125 W	Philips Cléo compact 15 W
Entre 300 et 400	263	166
Entre 400 et 420	119	8
Entre 300 et 1100	1551	246

Le flux de photons efficace entre 300 nm et 400 nm correspond à 17 % de l'irradiation totale dans le cas de la lampe HPK, contre 67 % dans le cas de la lampe Cléo compact (Tableau 2.4).

4.2 Dispositif expérimental

La Figure 2.9 représente le système photocatalytique utilisé pour la détermination de l'activité photocatalytique en production d'hydrogène.

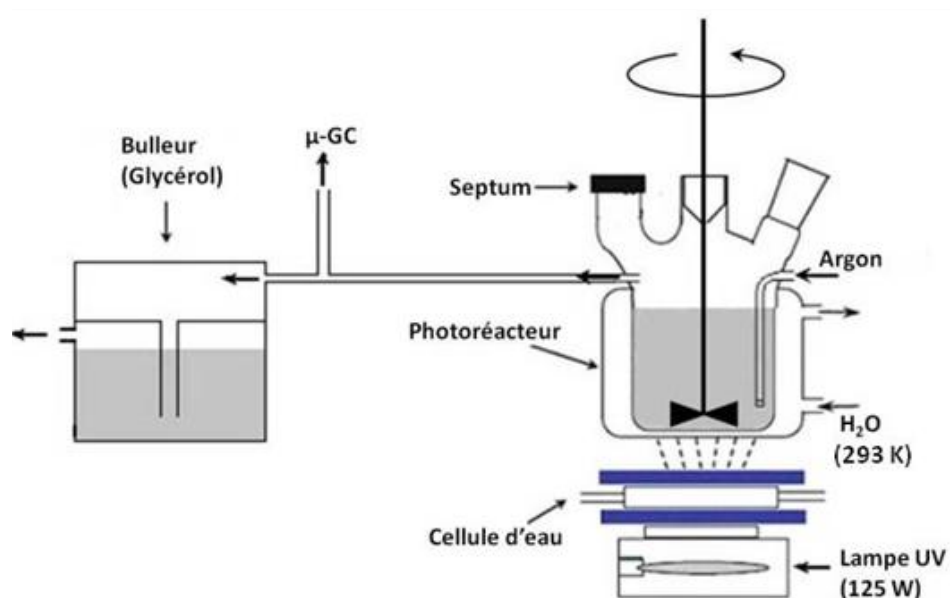


Figure 2.9 : Dispositif de tests pour la production d'hydrogène par photocatalyse

Le réacteur photocatalytique est thermostaté à 20°C avec une circulation d'eau dans sa double enveloppe et un cryostat (Polystat 36, Fisher Scientific). Le réacteur présente une fenêtre optique circulaire de 20 cm². L'air est éliminé du réacteur via une purge sous Argon (100 mL.min⁻¹) pendant 30 min. Le flux d'argon est maintenu à 30 mL.min⁻¹, tandis que le réacteur est irradié. La lampe UV utilisée est la lampe HPK 125 W de Phillips. Une cuve à eau est

disposée entre le réacteur et la lampe pour limiter l'émission d'infrarouge susceptible de chauffer le réacteur et de provoquer des réactions non-photocatalytiques.

Les réactions étudiées sont la déshydrogénation et le reformage photocatalytique du méthanol. Le réacteur contient 50 mL de solution (méthanol, mélange méthanol/eau ou eau pure) en fonction de la réaction étudiée. La concentration en photocatalyseur (Pt/TiO₂) est de 1,0 g.L⁻¹ en suspension dans le réactif. Un agitateur mécanique à pale est utilisé pour assurer la dispersion du photocatalyseur dans le mélange réactionnel, à 500 r.p.m. (rotation par minute). Les produits en phase gaz sont analysés par un micro-chromatographe à phase gaz, tandis que pour certaines expériences, de faibles volumes (1,0 mL) de la phase liquide sont prélevés via le septum, afin d'analyser les sous-produits présents par chromatographie à phase liquide.

4.3 Analyse des composés

4.3.1 Composés en phase gaz

Un microchromatographe en phase gazeuse (Agilent Technologies 3000A µGC, SRA instruments) est utilisé pour analyser les gaz présents en sortie de réacteur. Ce dernier est équipé de plusieurs colonnes permettant la séparation des gaz (Tableau 2.5), tandis que des détecteurs à conductivité thermique (TCD) vont assurer la détection de ces derniers. Le logiciel Soprane assure le contrôle du µ-GC et la récupération des données.

Tableau 2.5 : Paramètres d'analyses du µGC

Paramètres	Colonne A	Colonne B	Colonne C
Gaz analysés	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , H ₂ O	H ₂ O, CH ₃ OH
Type de colonne	Tamis moléculaire	PLOTU	OV1
Température d'injection (°C)	80	90	90
Température de la colonne (°C)	80	75	80
Durée de rétrobalayage back-flush (s)	10	10	10
Pression de la colonne (psi)	28	25	25
Durée d'analyse (s)	240	240	240
Gaz vecteur	Argon	Hélium	Hélium

Le µGC est étalonné pour l'ensemble des gaz (sauf méthanol) à partir de différentes bouteilles de gaz à teneurs contrôlées. L'étalonnage du méthanol est effectué à partir de différentes solutions aqueuses de méthanol (0,05 – 1,5 mol.L⁻¹ de méthanol) et de la pression

Partie Expérimentale

saturante. En effet, à l'équilibre, la loi de Raoult relie la pression partielle en méthanol en phase gaz en fonction de la teneur en phase liquide (Eq. 2.11).

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{sat}} \quad 2.11$$

Avec P_i : pression partielle de méthanol dans la phase gaz (Pa)

P_{sat} : pression de vapeur saturante du méthanol à T donnée (Pa)

x_i : fraction molaire du méthanol dans la phase liquide (%)

Par ailleurs, l'évolution de la pression de vapeur saturante du méthanol en fonction de la température, suit la relation d'Antoine (Eq. 2.12)¹⁹⁶.

$$\text{Log}(P_{\text{sat}}) = b - \frac{0,05224 \cdot a}{T} \quad 2.12$$

Avec T : température (K)

a et b : constante relative au méthanol entre 229K et 338K ($a = 39100$ et $b = 8,9372$)

La pression de vapeur saturante du méthanol à 20°C est de 12,3 kPa.

4.3.2 Composés en phase liquide

Les sous-produits présents en phase liquide ont été identifiés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Ce type de chromatographie permet d'identifier les composés peu volatils (acides) qui resteraient dans la phase liquide.

Les volumes d'injection sont de 20 μL . L'éluant (H_2SO_4 à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) circule à un débit de $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ avec une pression de 40 Bar. L'appareil utilisé (Shimadzu) est équipé d'une colonne (IC Sep ICE-coregel 107H, $L = 300 \text{ mm}$, $\text{DI} = 7,8 \text{ mm}$, Transgenomic) et d'une précolonne (IC Sep ICE-coregel 107H, $L = 20 \text{ mm}$, $\text{DI} = 4 \text{ mm}$, Transgenomic) pour séparer les différents sous-produits. La détection des produits se fait à partir d'un détecteur à indice de réfraction (RID-10A, Shimadzu) et d'un détecteur UV (SPD-M10A, Shimadzu). Les concentrations en méthanol (CH_3OH) et en formaldéhyde (HCHO) sont identifiées via le détecteur RID. L'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH_3COOH) sont mesurés via le détecteur UV à 210 nm, tandis que la longueur d'onde est de 280 nm pour l'acétaldéhyde (CH_3CHO). Les différents composés sont étalonnés entre $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

5 Systèmes de conversion électrochimique de l'hydrogène

Les piles à combustible utilisées, proviennent de la société grenobloise PaxiTech. Cette dernière est spécialisée dans le développement de piles à combustible fonctionnant en respiration (alimentées en air du côté cathodique) pour des applications nomades (3-10 W).

5.1 Caractéristiques de la pile

La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (Figure 2.10) utilisée dans ce travail, présente une particularité, le fonctionnement se fait en respiration du côté cathodique par diffusion de l'oxygène contenu dans l'air (à pression atmosphérique) jusqu'à l'électrode. Il s'agit d'une monocellule de 25 cm^2 , ses performances sont limitées, notamment par rapport à une pile en convection forcée dans le compartiment cathodique.

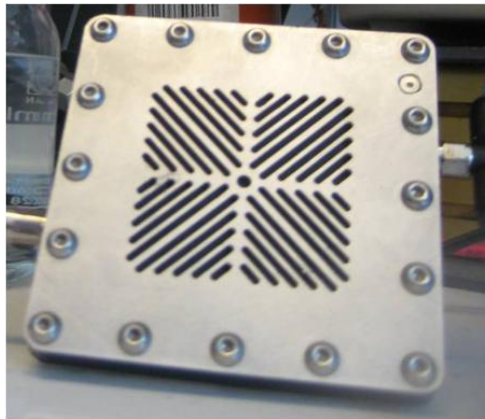


Figure 2.10 : PEMFC, PaxiTech, 25 cm^2 , point de vue du compartiment cathodique

L'assemblage membranaire de la pile à combustible est constitué de sept couches d'une épaisseur totale de $500 \text{ }\mu\text{m}$.

- Une membrane polymère échangeuse de proton (électrolyte) : constituée de Nafion NR212, elle assure les rôles de conducteur protonique et de séparateur de gaz entre les électrodes de la pile. Son épaisseur est de $50 \text{ }\mu\text{m}$.
- Deux électrodes : chaque côté de la membrane polymère est enduit d'une encre catalytique de carbone platiné (dépendant du type de catalyseur) sur $10 - 15 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ainsi, une continuité sur la conductivité ionique avec la membrane est assurée. Ces couches vont ainsi assurer l'oxydation et la réduction de l'hydrogène et l'oxygène respectivement, et constituent donc les électrodes de la pile.

- Des couches de diffusion : Ces dernières sont constituées de feutre de carbone. Elles vont être pressées de part et d'autre de l'assemblage membrane/électrodes, pour assurer la récolte des électrons et homogénéiser la répartition des réactifs sur la surface active. Leur épaisseur est de 210 μm chacune.
- Des joints plats : Assurant l'étanchéité, ils sont appliqués de chaque côté de l'assemblage membranaire.

Deux types de catalyseurs ont été utilisés dans le compartiment anodique des piles à combustible. Les teneurs en catalyseur aux électrodes sont reportées dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Types et teneurs des catalyseurs utilisés

Technologie	Classique avec catalyseur Pt		Avec catalyseur Pt/Ru	
électrode	Anode	Cathode	Anode	Cathode
Type de catalyseur	Pt	Pt	Pt/Ru	Pt
Teneur ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,5	0,5	0,25/0,25	0,5

5.2 Dispositif expérimental : alimentation sous hydrogène pur

Les performances de la pile alimentée sous hydrogène pur ont régulièrement été comparées à celles obtenues sous hydrogène photocatalytique. Un système de couplage entre un électrolyseur produisant un hydrogène pur à partir d'eau et la PEMFC a été utilisé (Figure 2.11).

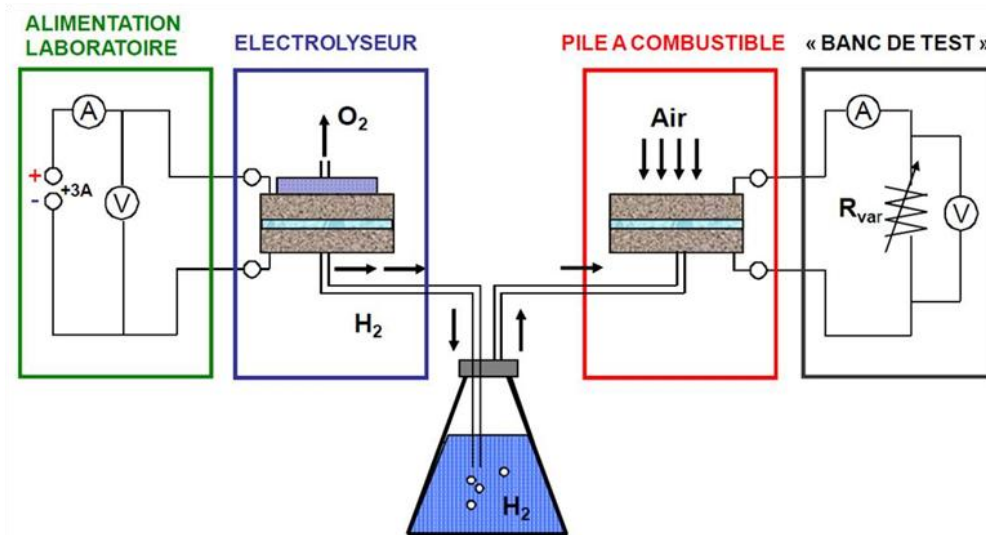


Figure 2.11 : Représentation schématique du couplage électrolyseur/PEMFC, par PaxiTech

La production d'hydrogène est assurée par un électrolyseur de 25 cm^2 de surface active (PaxiTech) alimenté en eau déminéralisée. Ce dernier est relié à une alimentation électrique

(15V – 3A, HQ-POWER, PS1503SB). Le débit d'hydrogène produit par l'électrolyseur est de 60 mmol.h^{-1} pour une puissance électrique fournie de 31 W. Le débit d'hydrogène produit peut être visualisé via un bulleur contenant de l'eau déminéralisée, disposé entre l'électrolyseur et la pile. L'hydrogène est ensuite converti en électricité et chaleur via la pile à combustible (PEMFC). Une charge électronique (PaxiTech) est utilisée pour imposer une tension ou un courant constant sur la pile. Les données expérimentales sont enregistrées via le logiciel Picolog et un module d'enregistrement (PicoLog1012 *Data Logger*).

5.3 Méthodes de caractérisations électrochimiques

5.3.1 Courbes de polarisation

Les performances de la pile à combustible ont été déterminées par courbe de polarisation. Les courbes de polarisation ont été réalisées en mode galvanostatique (en imposant le courant et en relevant la tension résultante) sous une pression absolue de 1,1 bar ou 1,5 bar (précisée pour chaque expérience) dans le compartiment anodique. Les courbes de polarisation ont alors été réalisées en faisant varier le courant de 0 A à 4,0 A par pas de 0,25 A entre 0 et 1 A, puis par pas de 0,5 A jusqu'à 4 A. Chaque courant est maintenu pendant 2 à 5 minutes. Les performances pour ce type de pile utilisée, sont données sur la Figure 2.12.

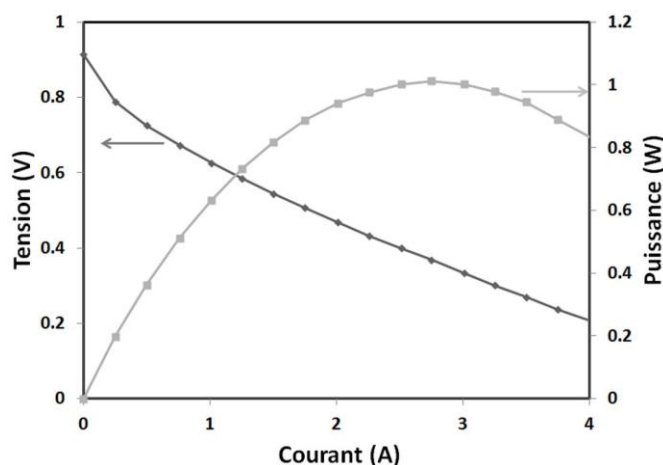


Figure 2.12 : Courbe de polarisation pile à combustible 1,5 bar d'hydrogène pur, PEMFC avec Pt à l'anode

Les domaines d'utilisation de la pile, resteront dans des conditions où le transfert de masse n'est pas le facteur limitant (sous hydrogène pur à des courants $\leq 4 \text{ A}$: cf Figure 2.12). L'évolution de l'état de santé des piles à combustible sera régulièrement suivie par la réalisation de courbes de polarisation sous hydrogène pur à 1,5 bar absolu.

5.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est une méthode de caractérisation non-destructive très utilisée pour les systèmes électrochimiques (accumulateurs, piles à combustible,...). Cette technique consiste à sur-appliquer un potentiel ou un courant d'excitation périodique à la cellule, en faisant varier la fréquence, et à récupérer le courant ou la tension induit. Ainsi, lorsqu'une tension sinusoïdale (Eq. 2.13) est appliquée à une cellule, il en résulte un courant induit (Eq. 2.14). L'impédance du système est alors définie par l'Eq. 2.15, et peut être donnée sous sa forme complexe.

$$E_{(\omega)} = E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad 2.13$$

$$I_{(\omega)} = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \Phi) \quad 2.14$$

$$Z_{(\omega)} = \frac{E_{(\omega)}}{I_{(\omega)}} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t - \Phi)} = Z_0 \cdot (\cos(\Phi) + j \cdot \sin(\Phi)) \quad 2.15$$

Avec I_0 : amplitude du signal (A)

E_0 : amplitude du signal (V)

ω : pulsation du signal, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ avec f la fréquence du signal (s^{-1})

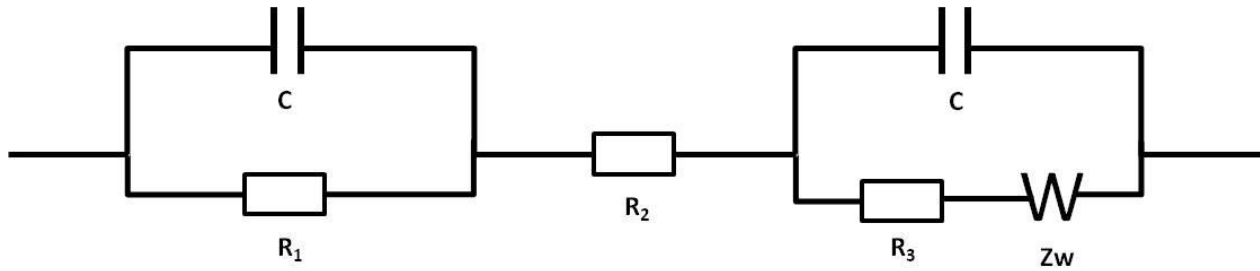
t : temps (s)

Φ : décalage de phase (rad)

j : imaginaire, $j = (-1)^{1/2}$

L'impédance est donc constituée d'une partie imaginaire et d'une partie réelle. La représentation de Nyquist est souvent utilisée pour représenter les phénomènes électrochimiques. Cette dernière est obtenue en traçant la partie imaginaire (négative), en fonction de la partie réelle de l'impédance.

Un banc de cyclage (Banc BioLogic VMP3B-10, sur une voie 2-10 A, 20V) a été utilisé pour réaliser les mesures d'impédance. Ces dernières ont été effectuées dans un mode galvanostatique, à différents points de fonctionnement (1 A, 2 A et 3 A) sur une gamme de fréquence variant de 10 kHz à 100 mHz et une amplitude de 25 mA. Un circuit électrique équivalent a été choisi pour modéliser les spectres d'impédance⁴⁶. La Figure 2.13 représente le modèle du circuit équivalent.

Figure 2.13 : Circuit équivalent⁴⁶

Les principaux éléments schématisés sur ce circuit représentent différentes impédances parmi : une résistance pure (Eq. 2.16), une capacitance idéale (Eq. 2.17) et une impédance de Warburg (Eq. 2.18), liées à la diffusion d'espèces réduites ou oxydées du côté de la cathode ou de l'anode respectivement.

$$Z_{R_i} = R_i \quad 2.16$$

$$Z_C = \frac{1}{C \cdot j \cdot \omega} \quad 2.17$$

$$Z_w = \frac{A}{\sqrt{1 + j \cdot \omega \cdot t}} \quad 2.18$$

Avec R_i : résistance au transfert électronique (Ω)

C : capacité de double couche (F)

A : constante de Warburg (Ω)

t : constante de temps de diffusion (s)

Le modèle équivalent est donc constitué de plusieurs impédances (Eq. 2.19 à 2.21).

$$Z_1 = \frac{1}{1/(R_1) + j \cdot \omega \cdot C} \quad 2.19$$

$$Z_2 = R_2 \quad 2.20$$

$$Z_3 = \frac{1}{1/(R_3 + Z_w) + C \cdot j \cdot \omega} \quad 2.21$$

Les impédances pour les deux électrodes correspondent ainsi à Z_1 pour l'anode et Z_3 pour la cathode. Une impédance de Warburg a été ajoutée du côté de la cathode pour représenter la diffusion de l'oxygène présent dans l'air, liée au fonctionnement en respiration de la PEMFC. L'impédance globale (Eq. 2.22) du circuit électrique équivalent pour l'assemblage

membranaire inclut ainsi l'impédance pour les deux électrodes (Z_1 et Z_3), en série avec une résistance interne (Z_2), liée à la fois à la membrane et aux connections électriques.

$$Z_{MEA} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad 2.22$$

Cette méthode de caractérisation a été principalement utilisée pour identifier l'influence éventuelle de différents composés, présents lors de la production d'hydrogène par photocatalyse, sur les performances de la pile à combustible.

5.3.3 Conditionnement des piles

Un processus de conditionnement sous hydrogène pur (1,5 bar) pendant 30 min en maintenant un courant de 2 A est mis en place. La Figure 2.14 montre les courbes de polarisation et les spectres d'impédance électrochimique obtenus avant et après l'application du processus de conditionnement à la PEMFC équipée de Pt-Ru en catalyseur à l'anode.

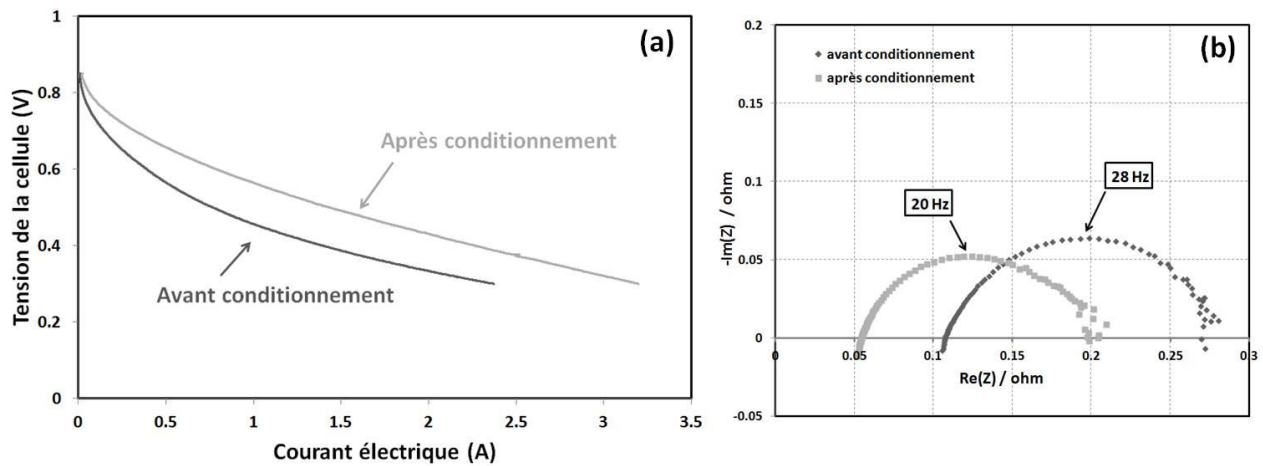


Figure 2.14 : Courbes de polarisation (a) et spectre d'impédance électrochimique (b) avant et après conditionnement à 1,5 bar d'hydrogène pur, PEMFC avec Pt-Ru à l'anode

Les performances obtenues après conditionnement de la PEMFC sont supérieures à celles obtenues avant le processus. L'allure générale des spectres d'impédance reste inchangée, cependant, il y a un décalage du spectre d'impédance obtenu suite au conditionnement sur l'axe des réels vers l'origine. Les paramètres, des spectres d'impédance identifiés, sont donnés dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Paramètres utilisés pour modéliser les spectres d'impédance

Paramètre	Avant conditionnement	Après conditionnement
$R_1 (10^{-2} \Omega)$	1,2	1,2
$R_2 (10^{-2} \Omega)$	10,8	5,5
$R_3 (10^{-2} \Omega)$	9,5	9,5
$C (10^{-2} F)$	2,6	6,0
$A (10^{-2} \Omega)$	5,1	3,6
$t (10^{-2} s)$	1,5	9,4

Le décalage observé sur les spectres d'impédance est relié à une variation de la résistance R_2 . Ce paramètre est plus élevé avant le conditionnement de la pile ($10,8 \cdot 10^{-2} \Omega$) qu'après ($5,5 \cdot 10^{-2} \Omega$). La résistance R_2 correspond à la résistance ohmique de la pile⁴⁶. Cette dernière inclut la résistance électrique liée au contact électrique, ainsi que la résistance due à la membrane de la PEMFC. Les contacts électriques entre les deux mesures d'impédances n'ayant pas été modifiés, il est probable que la résistance de la membrane soit la principale responsable de la différence obtenue.

En effet, suite à de longues périodes d'inactivité de la pile, un assèchement partiel de la membrane polymère peut avoir lieu. Lorsque la pile est de nouveau utilisée, à des courants plutôt élevés ($> 1,5 A$), la membrane se réhydrate avec l'eau formée au cours de la réaction et retrouve de bonnes performances. Ainsi, un meilleur état d'hydratation aurait tendance à abaisser cette résistance conduisant à de meilleures performances pour la PEMFC.

Compte tenu de l'importance de l'hydratation de la membrane sur les performances de la pile, avant chaque expérience, la pile à combustible est préalablement conditionnée.

Chapitre 3 Elaboration et caractérisations de photocatalyseurs

Ce chapitre porte sur l'élaboration de différents photocatalyseurs (Pt/TiO_2) et leurs caractérisations. Dans une première partie, différents types de dioxyde de titane (TiO_2) ont été synthétisés à partir d'une méthode hydrothermale. La composition et la structure de ces catalyseurs ont été contrôlées en ajustant les paramètres de la synthèse hydrothermale, tels que la présence de chlorure de potassium (KCl), le pH, la température et la durée du traitement hydrothermal. Finalement, des nanoparticules de platine, ayant un rôle de cocatalyseur pour les réactions photocatalytiques, ont été déposées par différentes méthodes (imprégnation à humidité naissante, imprégnation à échange d'ions et photodépôt) sur la surface des TiO_2 préparés. L'influence de la méthode de dépôt, ainsi que celle du type de support utilisé sur la dispersion en taille et la morphologie des particules de platine, ont été identifiées par microscopie électronique à transmission.

1 Elaboration des photocatalyseurs (TiO_2)

1.1 Mécanisme de condensation du dioxyde de titane

En milieu hydrothermal, le mécanisme de condensation de l'oxyde de titane est fortement dépendant des espèces chimiques en présence. Ces espèces sont notamment contrôlées au cours de la synthèse par les teneurs en KCl et le pH choisis. Ainsi, l'influence de ces deux paramètres sur la composition des TiO_2 élaborés a été étudiée.

1.1.1 Influence de la présence de chlorure de potassium

La première étape de la synthèse constitue une étape de précipitation de l'oxyde de titane et aboutit également à la formation de chlorure de potassium (KCl). Aussi, l'influence de la présence de ce composé au cours du traitement hydrothermal a été suivie. Deux concentrations en chlorure de potassium (correspondant à des rapports molaires en potassium de $\text{K/Ti} = 0$ et $\text{K/Ti} = 2$) ont été étudiées au cours d'une synthèse hydrothermale réalisée à $\text{pH} = 2,0$ pendant 48 h à 180°C . La Figure 3.1 montre les diffractogrammes obtenus pour chaque rapport molaire.

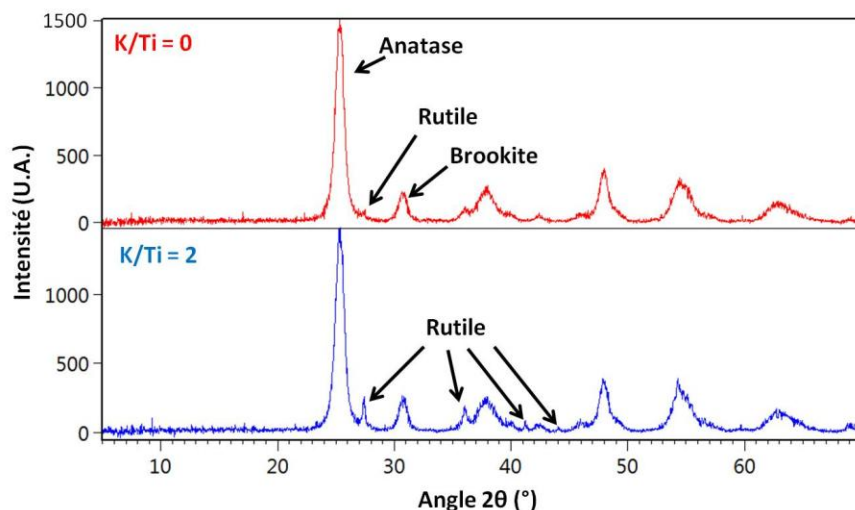


Figure 3.1 : Diffractogramme X pour K/Ti = 0 et K/Ti = 2, lors du traitement hydrothermal (pH = 2,0, T = 180°C et t = 48 h)

Les pics de diffractions correspondant à la phase rutile présentent des intensités relatives plus importantes lorsqu'il y a présence de KCl. Les compositions massiques identifiées pour chacune des phases cristallisées du TiO_2 , sont de 60 % d'anatase, 39,5 % de brookite et 0,5 % de rutile en absence de chlorure de potassium, contre 54 % d'anatase, 41 % de brookite et 5 % de rutile en présence de ce dernier. La formation de la phase rutile semble donc favorisée en présence de chlorure de potassium (KCl).

La Figure 3.2 montre les phases cristallographiques obtenues en fonction de la présence de chlorure de potassium pour une synthèse hydrothermale réalisée à pH basique (9,0).

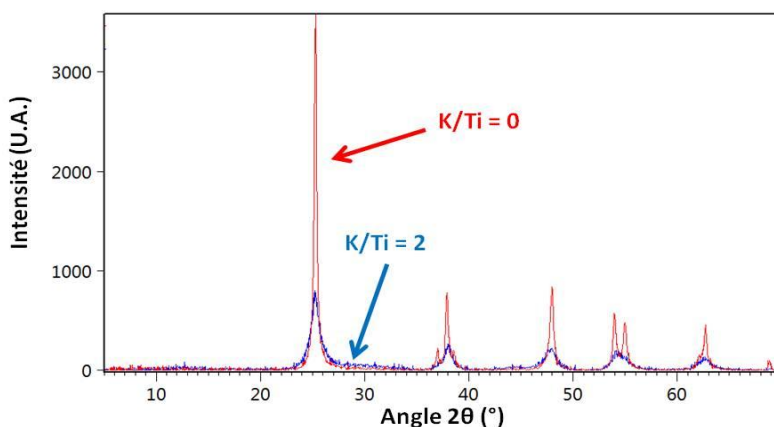


Figure 3.2 : Diffractogramme X en fonction de la présence de KCl lors du traitement hydrothermal (pH = 9,0, T = 180°C et t = 48 h)

Seule la phase anatase est obtenue dans ces conditions de synthèse. La Figure 3.3 reporte la taille moyenne des cristallites obtenue pour différents pH, en absence de sel ($K/Ti = 0$) et en sa présence ($K/Ti = 2$).

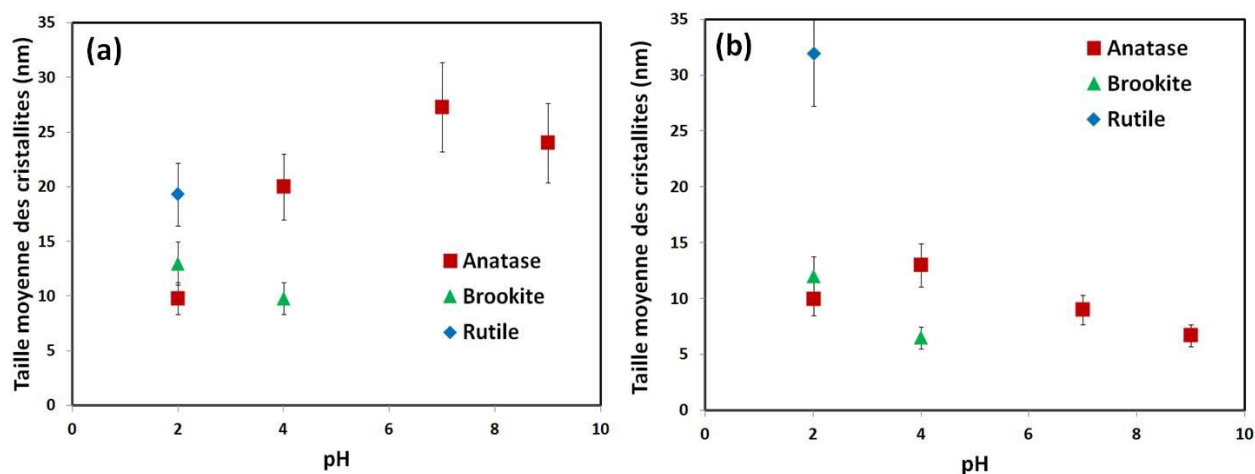


Figure 3.3 : Taille moyenne des cristallites en fonction du pH pour des synthèses hydrothermales avec un rapport $K/Ti = 0$ (a) et $K/Ti = 2$ (b) ($T = 180^{\circ}C$ et $t = 48$ h)

La taille moyenne des cristallites d'anatase varie entre 9,8 nm et 27,3 nm pour des pH de 2,0 à 9,0 en absence de KCl, contre 6,7 nm à 13,0 nm en présence de KCl. La taille moyenne pour les cristallites de rutile à pH = 2,0 est de l'ordre de 32,0 nm en présence de sel et de 19,3 nm en absence de sel. Enfin, la phase brookite semble peu affectée par la présence de chlorure de potassium. Sa taille moyenne de cristallite est de l'ordre de 12,0 nm à pH = 2,0 et de 8,0 nm à pH = 4,0 quelle que soit la teneur en sel. L'augmentation de la taille moyenne des cristallites pour la phase rutile est en bon accord avec l'augmentation de la teneur massique pour cette phase (Figure 3.1). La taille moyenne des cristallites d'anatase est sensiblement réduite par l'utilisation de chlorure de potassium.

La concentration en ions chlorure augmente significativement lorsque l'on ajoute du KCl, passant ainsi de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en absence de sel (pH = 2,0) à $1,7 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de ce dernier avec un rapport molaire $K/Ti = 2$. De même, la concentration d'ions potassium passe de $0,0 \text{ mol.L}^{-1}$ à $1,7 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de chlorure de potassium. H. Cheng *et al.*¹³⁷ reportent que la présence de sels de chlorure (SnCl_4 , NaCl), au cours d'une synthèse hydrothermale à partir d'un précurseur de type TiCl_4 , serait favorable à une diminution de la taille moyenne des cristallites et à la formation de la phase rutile. Ils supposent que le cation présent dans le sel serait capable de s'adsorber sur la surface chargée négativement du TiO_2 , réduisant ainsi la surface disponible des particules, et de ce fait, la croissance cristalline. En outre, en partant du

même précurseur, A. Pottier *et al.*¹⁹⁷ ont montré que l'élévation de la force ionique du milieu (à partir de NaCl) entraînerait une augmentation de la proportion de phase amorphe pour des $\text{pH} \geq 5$, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la taille moyenne des cristallites. La formation de la phase rutile est associée à la présence de Cl^- . En effet, l'ion chlorure serait susceptible d'affecter la sphère de coordination (octaédrique) qui entoure les atomes de titane dans la suspension colloïdale et d'orienter le processus de condensation préférentiellement vers certaines phases cristallographiques.

La présence de chlorure de potassium (KCl) permet donc d'augmenter la quantité de rutile formée dans les échantillons à faible pH et de diminuer la taille des cristallites, notamment pour la phase anatase. Si le mécanisme semble lié à la teneur en ions chlorure dans le milieu, le pH semble jouer également un rôle sur le type de phases cristallographiques obtenues. Aussi, l'évolution de la composition des phases a également été suivie par variation du pH, à partir d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de potassium (KOH). Afin de favoriser la formation de catalyseurs polyphasiques contenant la phase rutile, un rapport molaire $\text{K/Ti} = 2$ a été utilisé par la suite.

1.1.2 Influence du pH

La composition cristallographique du TiO_2 a été suivie en fonction du pH, au cours du traitement hydrothermal. La Figure 3.4 montre l'évolution des fractions massiques de chacune des trois principales phases cristallographiques du TiO_2 en fonction du pH.

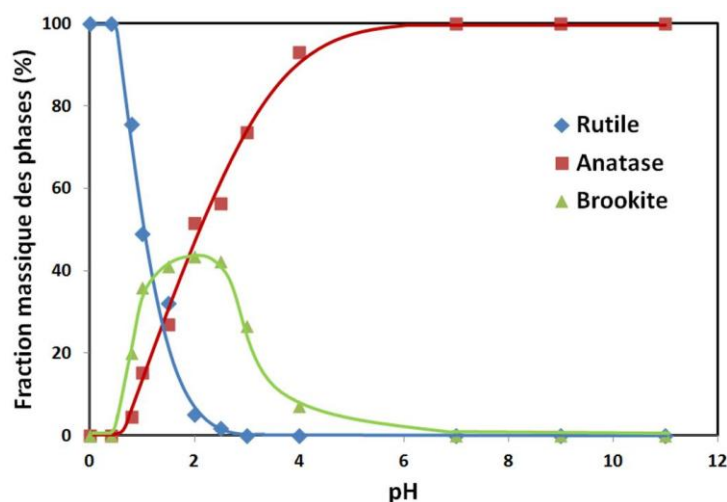
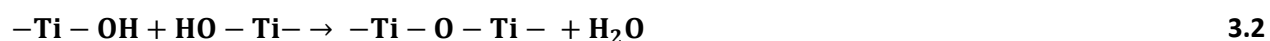
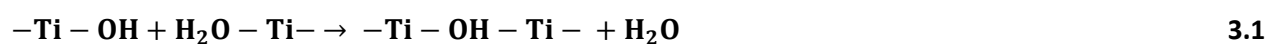


Figure 3.4 : fraction massique des phases de TiO_2 cristallisées en fonction du pH au cours du traitement hydrothermal ($\text{K/Ti} = 2$, $T = 180^\circ\text{C}$ et $t = 48 \text{ h}$)

Des systèmes monophasiques de TiO_2 ont été obtenus pour des $\text{pH} \leq 0,4$ et $\text{pH} \geq 7,0$ pour les phases rutile et anatase respectivement. Des systèmes triphasiques constitués des phases anatase, rutile et brookite ont été synthétisés pour des valeurs de pH comprises entre 0,8 et 2,5. Pour l'intervalle situé entre des pH de 3,0 et 7,0, ce sont des systèmes biphasiques constitués des phases anatase et brookite qui sont produits.

J.-P. Jolivet *et al.*¹⁹⁸ reportent qu'en milieu aqueux, les processus de nucléation et de croissance cristalline des oxydes sont contrôlés par des réactions d'olation et d'oxolation (Eq. 3.1 et 3.2). Ces réactions nécessitent la présence de ligands hydroxo (OH^-) et aquo (H_2O), et leur capacité à former des ponts entre deux complexes octaédriques de titane.



Comme décrit précédemment, les principales phases du dioxyde de titane sont différenciées par le nombre d'arêtes que partagent les octaèdres de TiO_6 entre eux (cf : chapitre 1, 4.2.1), deux pour la phase rutile, trois pour la phase brookite et quatre pour la phase anatase. Ainsi, la formation des différentes structures cristallographiques de TiO_2 peut être reliée à la composition de la sphère de coordination qui entoure l'atome de titane en solution. En milieu aqueux, le titane peut être entouré de différents ligands pour aboutir à un complexe du type $[\text{Ti}(\text{OH})_a\text{Cl}_b(\text{H}_2\text{O})_c]^{(4-a-b)+}$ avec $a+b+c = 6$ selon A. Di Paola *et al.*¹²⁶. A. Pottier *et al.*¹⁴⁷ et S. Cassaignon *et al.*¹²⁷ reportent que dans un milieu aqueux, par thermohydrolyse à partir de TiCl_4 et TiCl_3 respectivement, des complexes neutres de type $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ et $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ sont les précurseurs de la formation des phases rutile et brookite respectivement. La présence d'ions chlorure n'étant pas favorable à la formation de ponts entre les complexes de titane, le nombre de liaisons possibles va être limité, favorisant ainsi la formation des phases rutile et brookite. De ce fait, la phase anatase serait quant à elle issue de complexes peu ou non chloré, comme décrit par H. Scheng *et al.*¹³⁷ où encore par S. Yin *et al.*¹⁹⁹ à partir de TiO_2 amorphe.

Le nombre de ligands chlorure présents dans la sphère de coordination du titane pourrait être relié à deux paramètres : la concentration en ions chlorure et le pH du milieu. Précédemment, il a été identifié que l'augmentation de la concentration en ion chlorure par l'addition de KCl dans le milieu, favorisait la formation de la phase rutile. La diminution du pH , par ajout de HCl , a deux effets sur le milieu, d'une part l'augmentation de la concentration en ions chlorure, et d'autre part, l'augmentation de la concentration en proton (H^+). D'après K.

Yanagisawa *et al.*¹⁴⁶, la protonation de la surface du dioxyde de titane serait favorable à un mécanisme de dissolution puis recristallisation de la phase anatase en phase rutile et brookite, pour des pH acides (< 0,3 avec HCl) en milieu hydrothermal à partir de TiO₂ amorphe.

La Figure 3.5 représente les diffractogrammes obtenus pour un pH = 11,0 au cours du traitement hydrothermal. Les pics de diffraction correspondant à la phase anatase apparaissent sur les diffractogrammes. Toutefois, une raie très large entre $2\theta = 20^\circ$ et 50° peut révéler la présence d'une phase amorphe de TiO₂. En outre, une phase de titanate de potassium (K₂Ti₄O₉ : fiche JCPDS 00-027-0447, annexe I), est révélée par la présence d'un pic bien marqué à la position $2\theta = 10^\circ$, correspondant à la raie d'intensité maximale pour cette phase. Cette phase est généralement utilisée pour la formation de la phase métastable de TiO₂(B) par traitement en milieu acide²⁰⁰. Aucun pic de diffraction ne laisse supposer la présence de cette phase pour des pH de 9,0 et inférieurs (Figure 3.2). L'obtention de titanates de potassium sera donc limitée par l'emploi de pH inférieur ou égal à 9,0 au cours des synthèses hydrothermales. Le potassium semble donc capable d'interagir avec le TiO₂ au cours du traitement hydrothermal à pH très basique pour former des phases de titanate de potassium.

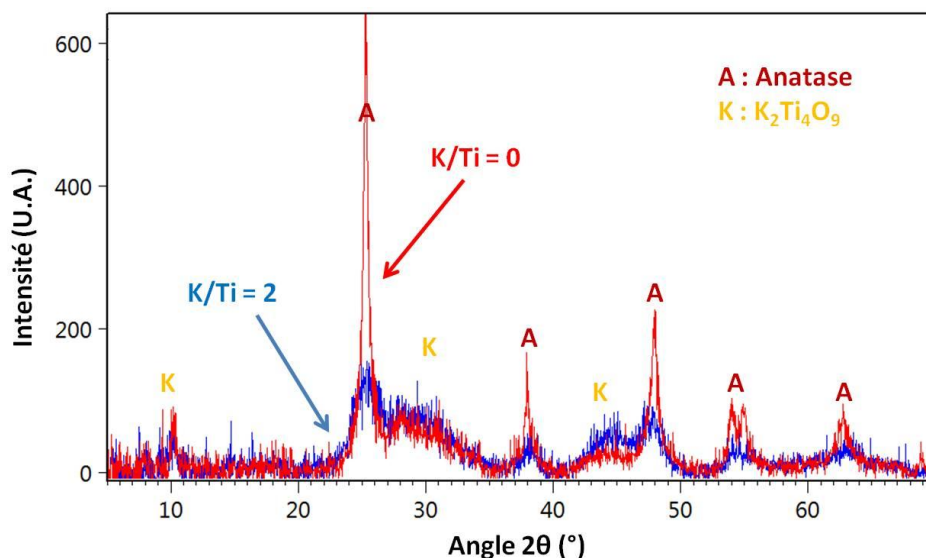


Figure 3.5 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour différents rapports molaires K/Ti

(pH = 11,0, T = 180°C et t = 48 h)

Outre la composition cristallographique des photocatalyseurs, la taille des cristallites pour chaque phase a été suivie. La Figure 3.6 montre la taille moyenne des cristallites obtenue pour chaque phase en présence, à différents pH.

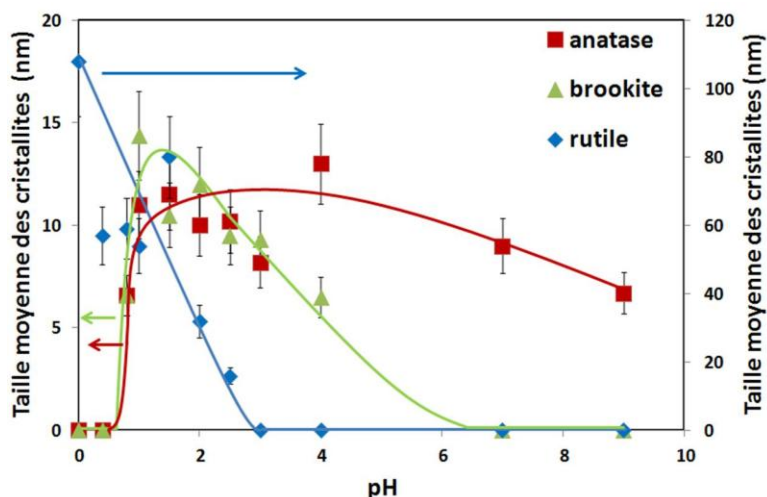


Figure 3.6 : Taille moyenne des cristallites obtenue pour les différentes phases en fonction du pH au cours du traitement hydrothermal ($K/Ti = 2$, $T = 180^{\circ}C$ et $t = 48$ h)

La taille moyenne des cristallites de rutile diminue lorsque le pH augmente. Cette dernière passe ainsi de 108,0 nm pour un pH de 0,0 à une taille moyenne de 16,0 nm pour un pH de 2,5, au-delà, il n'y a pas formation de la phase rutile. La taille moyenne des cristallites pour les phases brookite et anatase se situe entre 6,6 et 13,0 nm pour la phase anatase et 6,6 et 14,4 nm pour la phase brookite. Les phases brookite et anatase semblent peu affectées par l'évolution du pH, concernant la taille moyenne de leurs cristallites, contrairement à la phase rutile. La photocatalyse étant un processus de catalyse hétérogène, l'évolution de la surface spécifique des échantillons a été mesurée. La Figure 3.7 reporte la surface spécifique mesurée en fonction du pH.

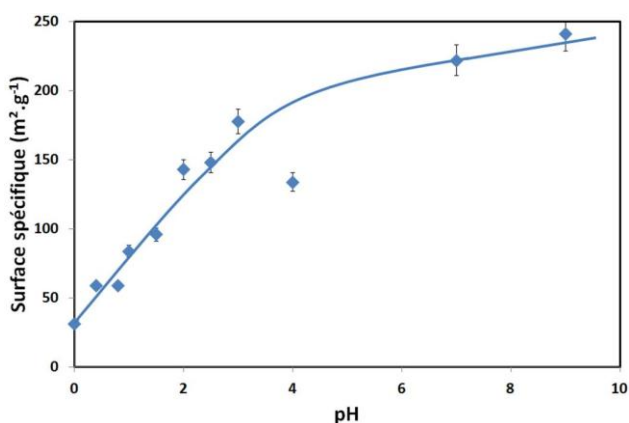


Figure 3.7 : Surface spécifique en fonction du pH de la synthèse hydrothermale ($K/Ti = 2$, $T = 180^{\circ}C$ et $t = 48$ h)

La surface spécifique a tendance à augmenter avec le pH, passant de valeurs inférieures à $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des pH très acides (0) à des valeurs supérieures à $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des pH plus basiques (≥ 7). C'est entre des pH de 0,0 et 3,0 que la surface spécifique évolue le plus significativement, de $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec l'augmentation du pH. Or la phase rutile est présente sur ce domaine de pH. La Figure 3.8 montre l'évolution de la surface spécifique et de la taille moyenne des cristallites de la phase rutile en fonction de la teneur massique de la phase rutile des échantillons, pour des pH compris entre 0,0 et 3,0 inclus.

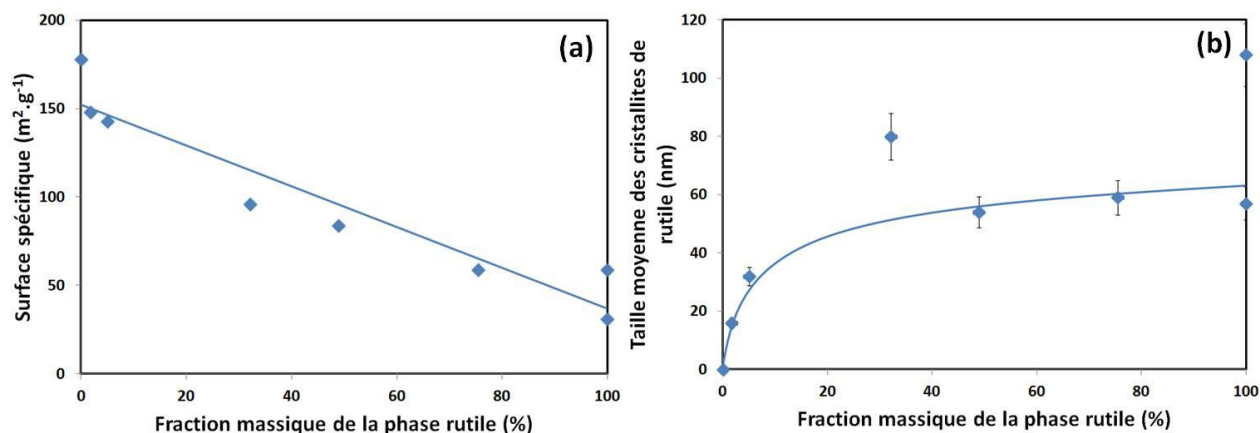


Figure 3.8 : Surface spécifique (a) et taille moyenne des cristallites de la phase rutile (b) en fonction de fraction massique de la phase rutile (0,0 ≤ pH ≤ 3,0, K/Ti = 2, T = 180°C et t = 48 h)

La surface spécifique des échantillons a tendance à diminuer tandis que la taille moyenne des cristallites de rutile augmente avec l'augmentation de la teneur massique de la phase rutile sur l'intervalle de pH compris entre 0,0 et 3,0 inclus. La phase rutile semble donc être la principale phase responsable de l'évolution de la surface spécifique sur cet intervalle de pH.

L'étude du pH a permis de mieux appréhender les phases cristallographiques et leurs conditions d'obtention. Ainsi, des systèmes de dioxyde de titane triphasiques, biphasiques ou monophasiques sont obtenus en fonction du pH au cours du traitement hydrothermal. Toutefois, dans ces conditions, il semble difficile d'obtenir des catalyseurs biphasiques constitués des phases rutile et anatase, sans que la phase brookite ne soit présente. Les synthèses à pH trop basique ($\approx 11,0$) semblent conduire à un mauvais état de cristallisation du TiO_2 et à la formation de titanate de potassium ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$). Par la suite, les synthèses se limiteront donc à des pH inférieurs ou égaux à 9,0. La phase rutile semble être la principale phase responsable de l'évolution de la surface spécifique des échantillons. En effet, la taille moyenne des cristallites des phases anatase et brookite semble plutôt stable, de l'ordre de 10 nm,

contrairement à ce qui est observé pour la phase rutile. Un phénomène de dissolution puis recristallisation de ces phases en phase rutile pourrait être à l'origine de cette observation. Ainsi, certains paramètres thermodynamiques et cinétiques ont été étudiés.

1.2 Paramètres cinétiques et thermodynamiques

Comme identifiés précédemment, le pH et la présence de chlorure de potassium sont susceptibles d'affecter la nucléation et la croissance cristalline du TiO_2 en jouant sur le processus de condensation de l'oxyde de titane. Toutefois, ce ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte. Aussi, des paramètres thermodynamiques et cinétiques tels que la température de la synthèse hydrothermale et la durée de cette dernière ont été suivis.

1.2.1 Effet de la température

L'évolution de la composition des phases du TiO_2 , ainsi que leurs tailles moyennes de cristallite, en fonction de la température au cours de la synthèse hydrothermale ont été suivies à différents pH. La Figure 3.9 montre l'évolution des fractions massiques pour un pH de 2,0 (catalyseur triphasique) et un pH de 4,0 (catalyseur biphasique) en fonction de la température, entre 140°C et 200°C.

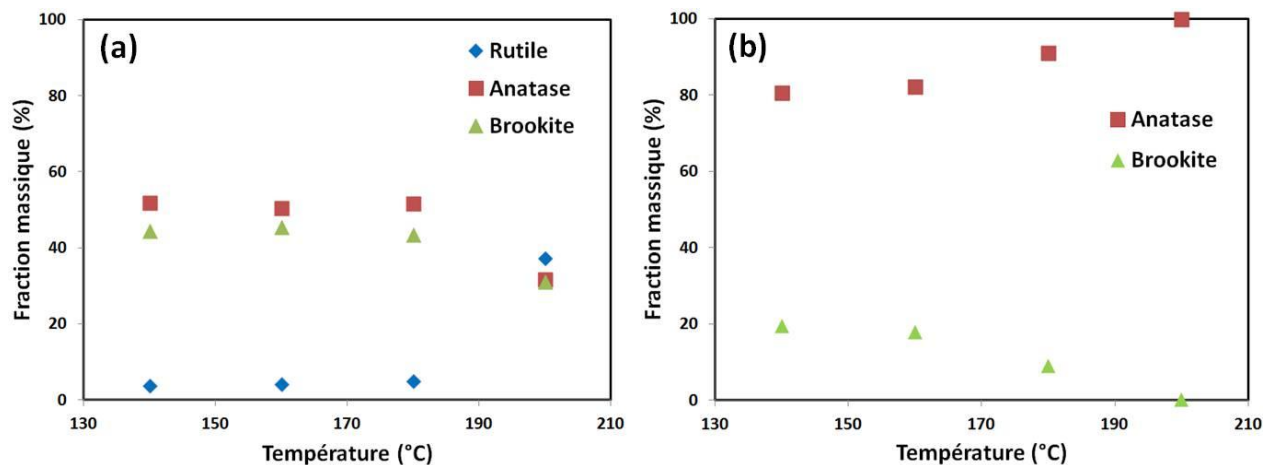


Figure 3.9 : fraction massique des phases en fonction de la température du traitement à pH = 2,0 (a) et pH = 4,0 (b) ($K/\text{Ti} = 2$ et $t = 48$ h)

À pH = 2,0 (Figure 3.9 (a)), des systèmes triphasiques sont obtenus quelle que soit la température. La teneur massique des phases évolue peu, pour des températures comprises entre 140°C et 180°C. Les fractions massiques sont ainsi de 55 %, 45 % et 5 % pour les phases anatase, brookite et rutile respectivement. Lorsque la température est de 200°C, la composition

des phases anatase et brookite diminue à 31% massique, tandis que la teneur en rutile augmente significativement à 38 % massique.

Dans le cas de catalyseurs biphasiques anatase/brookite préparés à pH = 4,0 (Figure 3.9 (b)), la teneur massique en anatase passe progressivement de 80 % à 140 °C à 100 % à 200°C contre 20 % à 0 % pour la phase brookite. L'élévation de température semble donc favoriser la formation de la phase anatase au détriment de la phase brookite.

Outre la composition des TiO₂ synthétisés, les tailles moyennes des cristallites pour les différentes phases cristallographiques en fonction de la température sont reportées sur la Figure 3.10.

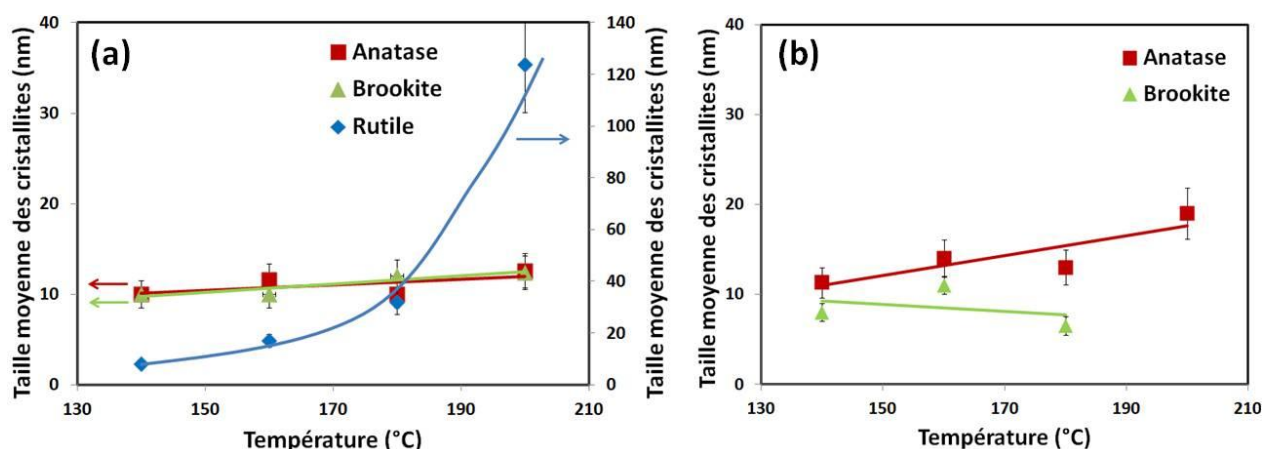


Figure 3.10 : Taille moyenne des cristallites des phases en fonction de la température du traitement à pH = 2,0 (a) et pH = 4,0 (b) (K/Ti = 2 et t = 48 h)

La Figure 3.10 (a) reporte l'évolution de la taille moyenne des cristallites pour des photocatalyseurs triphasiques synthétisés à pH = 2,0. Si les tailles moyennes des cristallites pour les phases anatase et brookite sont équivalentes quelle que soit la température du traitement hydrothermal (comprises entre 10 nm et 12 nm), la taille moyenne des cristallites de rutile augmente significativement avec la température, passant de 8 nm à 140°C à 124 nm à 200°C. Dans le cas de photocatalyseurs biphasiques constitués des phases anatase et brookite, préparées à pH = 4,0 (Figure 3.10 (b)), la taille moyenne des cristallites d'anatase augmente progressivement avec la température, passant de 11 nm à 20 nm entre 140°C et 200°C respectivement, tandis que cette dernière reste constante pour la phase brookite (≈ 10 nm).

En utilisant un TiO₂ amorphe comme précurseur et pour des milieux hydrothermaux neutre et basiques, K. Yanagisawa *et al.*¹⁴⁶ ont identifié une augmentation rapide de la taille moyenne des cristallites d'anatase au delà de 250°C, alors que cette dernière demeure

constante pour des températures inférieures. Ils ont associé ce changement de taille à une modification du mécanisme réactionnel de croissance cristalline, passant d'une croissance par épitaxie à un processus de dissolution puis recristallisation. En milieu hydrothermal, l'élévation de température augmente la solubilité des espèces dans l'eau. Ainsi, plus la température augmente plus la sursaturation du milieu en dioxyde de titane est importante. La formation et la croissance des nucléis se font dans une compétition entre des cinétiques de cristallisation et de dissolution des phases. En milieu hydrothermal acide utilisant un précurseur d'oxychlorure de titane (TiOCl_2), A. Testino *et al.*¹⁴⁵ reportent que les nucléis d'anatase et de brookite atteindraient des tailles critiques stables, contrairement à la phase rutile dont la taille moyenne des cristallites augmenterait avec la température. Du fait d'une stabilité thermodynamique moindre et d'une dissolubilité plus importante, la dissolution des phases anatase et brookite serait cinétiquement favorisée, entraînant une recristallisation sous la forme stable du TiO_2 (rutile)^{145,199}. À pH = 2,0, l'élévation de température va donc favoriser ce mécanisme, conduisant à la formation et la croissance cristalline de la phase thermodynamiquement stable.

Dans des conditions moins acides (pH = 4,0), peu propices à la formation de la phase rutile, la formation et la croissance cristalline de la phase anatase sont favorisées au détriment de la phase brookite avec l'élévation de température. Si le mécanisme de dissolution, puis recristallisation est bien identique au mécanisme précédent, il semblerait que la phase anatase soit plus stable que la phase brookite. Ce résultat serait toutefois en contradiction avec un mécanisme de transformation de la phase anatase en brookite, puis en rutile, comme identifié par H. Zhang *et al.*²⁰¹ dans des conditions de calcination à sec.

L'élévation de température favorise la formation et la croissance cristalline de la phase rutile à pH acide (≈ 2), tandis que la phase anatase est favorisée au détriment de la phase brookite à pH moins acide (≈ 4).

1.2.2 Influence de la durée de la synthèse hydrothermale

L'influence de la durée du traitement hydrothermal sur les photocatalyseurs élaborés a été suivie pour des durées de temps supérieures à 48 h. La Figure 3.11 montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites des phases, pour des catalyseurs triphasiques préparés à pH = 2,5.

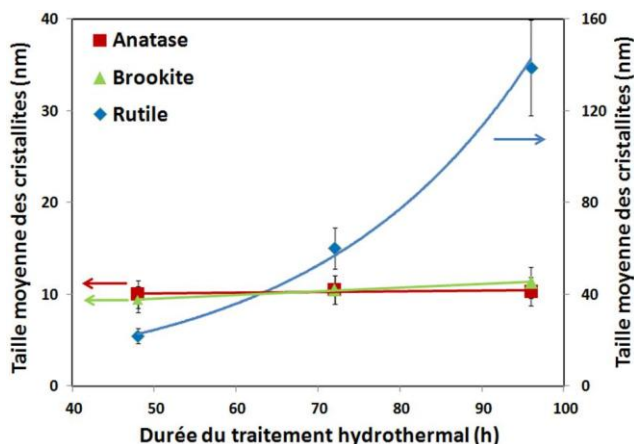


Figure 3.11 : Taille moyenne des cristallites en fonction de la durée du traitement hydrothermal (pH = 2,5, K/Ti = 2 et T = 180°C)

La taille moyenne des cristallites de rutile augmente significativement de 120 nm en 48 h de traitement, tandis que la teneur massique en rutile augmente peu dans cet intervalle de temps passant seulement de 2,0 % à 3,0 % massique. Comme précédemment, la taille moyenne critique des cristallites des phases anatase et brookite est de l'ordre de l'ordre de 10 nm. Au cours de cette synthèse, les phases anatase et brookite semblent se former pendant les premières heures à partir du TiO_2 amorphe. S'ensuit la formation de la phase rutile et la croissance cristalline de cette dernière. Aussi, ce résultat est en bon accord avec le processus de dissolution puis recristallisation discuté précédemment avec la température. Cependant, le milieu hydrothermal étudié ($[\text{HCl}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) est peu propice à la formation de la phase rutile, aussi la teneur massique en rutile évolue peu au cours du temps de traitement hydrothermal. L'augmentation de la taille des cristallites de rutile est très probablement également liée en partie à l'agglomération de petits cristallites de rutile entre eux. Un processus de murissement d'Ostwald est donc à l'origine de l'augmentation de la taille moyenne des cristallites de rutile à partir de la dissolution, puis recristallisation (anatase et brookite) ou de l'agglomération (rutile) de plus petits cristallites.

1.3 Catalyseurs biphasiques : Anatase/Rutile

La phase brookite est obtenue dans des conditions intermédiaires entre celles nécessaires à l'obtention de la phase rutile et celles de la phase anatase. Ainsi, la présence de la phase brookite ne permet pas d'obtenir de catalyseurs biphasiques constitués des phases anatase et rutile, tels que pour le P25. Un processus de recristallisation de phases pures par voie hydrothermale a été utilisé pour obtenir de telles compositions.

1.3.1 Caractérisation DRX du catalyseur commercial « Evonik P25 »

Afin de comparer les photocatalyseurs synthétisés au catalyseur commercial P25, ce dernier a été caractérisé à partir des mêmes méthodes d'analyse. La Figure 3.12 montre le diffractogramme des rayons X obtenu pour le P25.

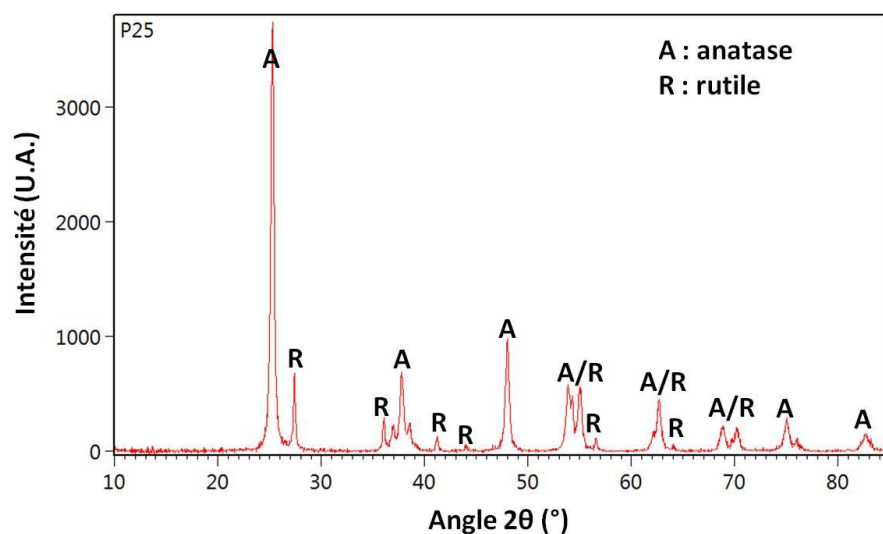


Figure 3.12 : Diffractogramme X du catalyseur commercial « Evonik P25 »

Le catalyseur P25 est constitué des phases anatase et rutile. Le Tableau 3.1 récapitule l'ensemble des caractéristiques cristallographiques du P25 obtenues en appliquant les mêmes méthodes d'analyse que pour l'ensemble des photocatalyseurs.

Tableau 3.1 : Caractéristiques du P25 identifiées par DRX

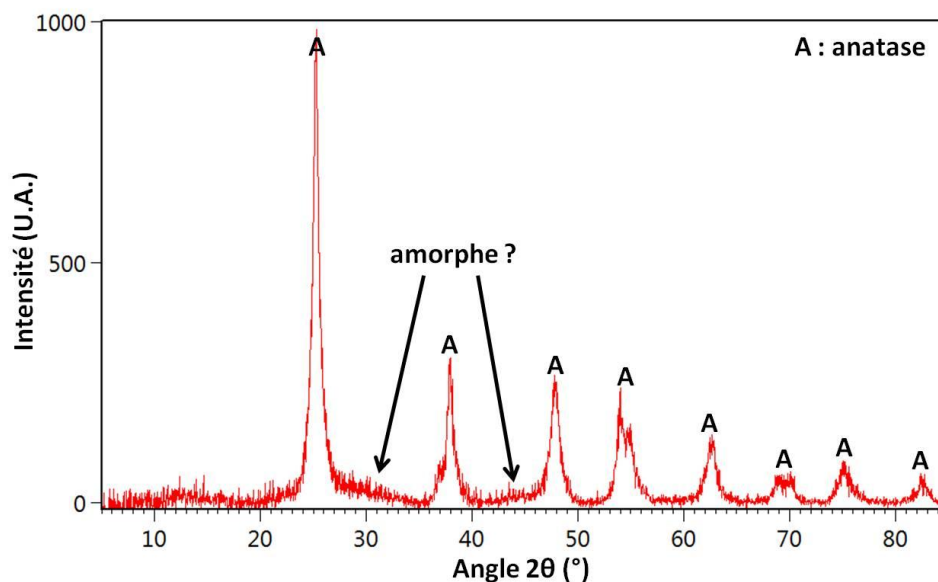
Phase cristallographique	Fraction massique (%)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Anatase	86	26
Rutile	14	53

Le P25 est constitué majoritairement de la phase anatase (86 % massique). La taille moyenne des cristallites d'anatase identifiée semble plus faible (26 nm) que la taille moyenne des cristallites de rutile (53 nm). Ce catalyseur étant l'un des plus actifs pour la plupart des réactions photocatalytiques, une synthèse hydrothermale basée sur la recristallisation de phases pures par variation du pH (*swing pH*) a été utilisée pour élaborer des photocatalyseurs avec une composition similaire.

1.3.2 Elaboration de catalyseurs biphasiques : traitement de recristallisation

Une synthèse hydrothermale a été mise en place pour synthétiser des catalyseurs biphasiques constitués des phases anatase et rutile, en utilisant les différents mécanismes

discutés précédemment. Pour ce faire, une première synthèse hydrothermale a été réalisée en milieu basique ($\text{pH} = 9,0$). Le diffractogramme obtenu (Figure 3.13) montre l'unique formation de la phase anatase, suite à cette première synthèse hydrothermale.



**Figure 3.13 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon initial d'anatase
($\text{pH} = 9,0$, $\text{K/Ti} = 2$, $T = 180^\circ\text{C}$ et $t = 48 \text{ h}$)**

Le diffractogramme révèle la présence d'un pic large entre les positions $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$, signe de la présence probable d'une phase amorphe pour ce catalyseur. Le TiO_2 obtenu, ne semble donc pas parfaitement cristallisé.

Ce catalyseur subit alors un nouveau traitement hydrothermal, mais dans un milieu très acide ($\text{pH} = 0,13$), propice à la formation de la phase rutile. L'évolution des phases cristallographiques est alors suivie au cours du temps. Les diffractogrammes obtenus sont reportés sur la Figure 3.14.

Suite au traitement de recristallisation à pH acide, il y a formation de la phase rutile en plus de la phase anatase. La phase brookite n'est toutefois pas totalement éliminée, la plupart des diffractogrammes révèlent la présence du pic de diffraction caractéristique de cette phase à la position $2\theta = 30,9^\circ$. Cependant, la teneur en brookite demeure à l'état de trace et reste difficilement quantifiable par la méthode utilisée. Aucun pic de diffraction large ne laisse supposer la présence de phase amorphe dans l'ensemble de ces échantillons.

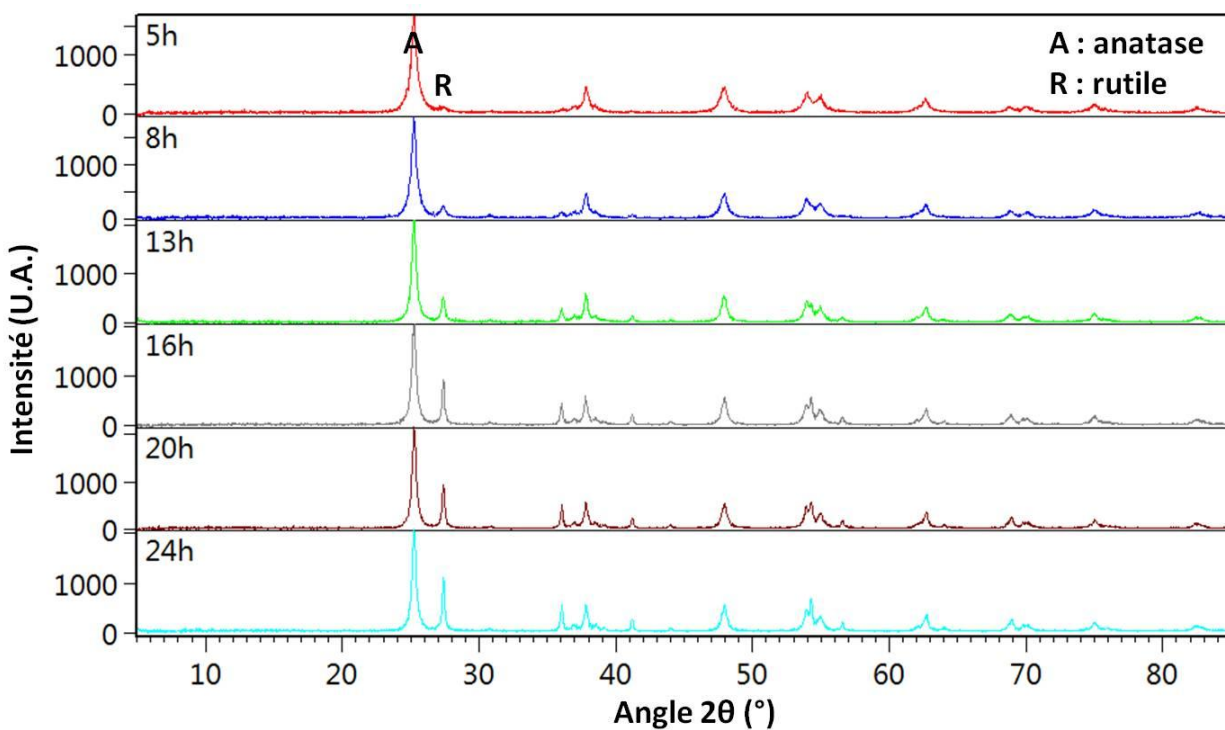


Figure 3.14 : Diffractogrammes des rayons X obtenus après différentes durées de recristallisation de l'anatase ($\text{pH} = 0,13$, $\text{K/Ti} = 2$ et $T = 180^\circ\text{C}$)

La Figure 3.15 montre l'évolution de la composition massique en rutile au cours du traitement de recristallisation.

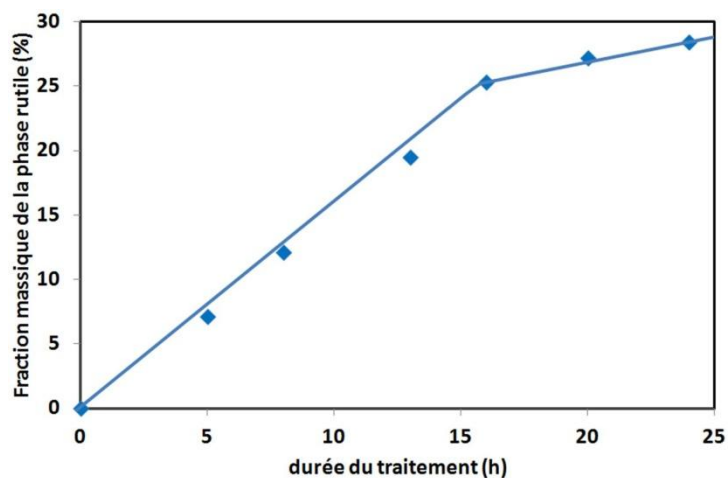


Figure 3.15 : Evolution de la teneur massique en rutile en fonction de la durée du traitement ($\text{pH} = 0,13$, $\text{K/Ti} = 2$ et $T = 180^\circ\text{C}$)

La teneur en rutile augmente avec l'augmentation de la durée du traitement hydrothermal de recristallisation. L'augmentation de la teneur massique de la phase rutile est rapide pendant les 16 premières heures de 1,6 % par heure puis ralentit au-delà à 0,4 % par heure. La Figure 3.16 montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la durée du temps de traitement hydrothermal.

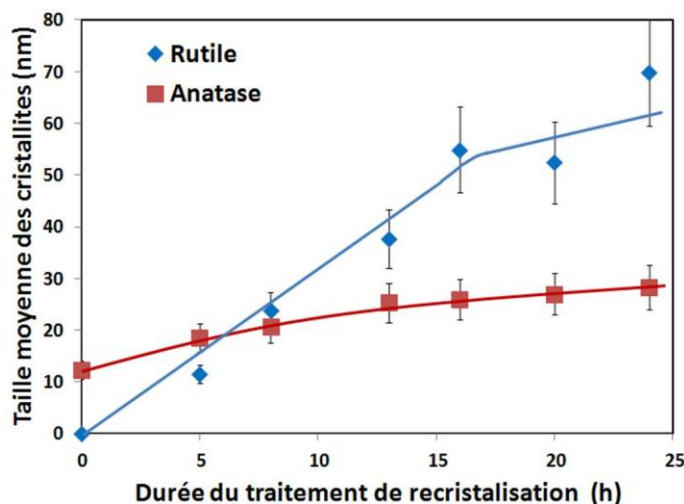


Figure 3.16 : Taille moyenne des cristallites en fonction du temps de recristallisation
(pH = 0,13, K/Ti = 2 et T = 180°C)

La taille moyenne des cristallites de rutile (phase absente au début de la synthèse) augmente rapidement d'une croissance moyenne de 3,5 nm par heure au cours des 16 premières heures puis ralentit à 0,7 nm par heure. Ce résultat est en bon accord avec l'évolution de la teneur massique de la phase rutile au sein de nos échantillons, qui présentent également une diminution de la vitesse de croissance cristalline après les 16 premières heures. La croissance des cristallites pour la phase anatase est moins importante de 1,0 nm par heure au cours des 13 premières heures. D'autant que s'il existe une augmentation en début de réaction, la taille moyenne des cristallites d'anatase se stabilise au-delà de 13 h de traitement autour de 30 nm.

La formation de la phase rutile et l'augmentation de la taille moyenne des cristallites peuvent provenir de deux phénomènes. D'une part, la présence éventuelle de TiO₂ amorphe dans le catalyseur initial qui se transforme, permettant ainsi la formation de la phase rutile mais également la croissance cristalline des phases présentes. Ce phénomène a probablement lieu dès le début de la synthèse comme le confirment la formation rapide de la phase rutile et l'augmentation significative de la taille moyenne des cristallites pour les deux phases cristallographiques pendant les 16 premières heures. D'autre part, comme décrit

précédemment, la phase anatase va subir un processus de dissolution puis recristallisation en phase rutile aboutissant également à une augmentation de la taille moyenne des cristallites de rutile. Ce dernier processus, est probablement activé dès le début de la synthèse, mais devient prépondérant une fois que toute la phase amorphe a cristallisé (au-delà de 16 h de traitement).

Aussi, pendant les 13 premières heures du traitement de recristallisation, la phase anatase subit une compétition cinétique entre l'augmentation de la taille moyenne de ses cristallites provoquée par la présence initiale de phase amorphe et leur diminution en taille due à la dissolution de l'anatase. La phase rutile ne subissant pas de dissolution et le milieu hydrothermal étant favorable à sa formation, la taille moyenne de ses cristallites va augmenter bien plus rapidement (3,5 nm par heure) que pour la phase anatase (1,0 nm par heure) sur cet intervalle de temps initial. Une fois que la phase amorphe est complètement cristallisée (au delà de 16 h), les cristallites d'anatase atteignent une taille moyenne critique de l'ordre de 30 nm dans ces conditions expérimentales.

Ce procédé de recristallisation aboutit à l'obtention d'une série de catalyseurs majoritairement constitués de la phase anatase ($\approx 90 - 70 \%$) et également de la phase rutile ($\approx 10 - 30 \%$) avec des traces de brookite. La composition de ces photocatalyseurs est proche de celle du catalyseur commercial P25 avec 86 % massique d'anatase et 14 % de rutile, identifiée précédemment.

2 Caractéristiques chimiques et optiques des poudres (TiO_2)

La présence d'espèces résiduelles liées à la synthèse utilisée et les propriétés optiques des photoréacteurs ont été analysées.

2.1 Présence d'espèces résiduelles liées à la synthèse (KCl)

L'utilisation de chlorure de potassium au cours du traitement hydrothermal peut affecter la composition chimique des poudres préparées. Aussi, la présence d'ions potassium et chlorure dans les poudres préparées a été suivie par analyse chimique.

La conductivité des surnageants est suivie au cours des lavages, avant leur élimination. La Figure 3.17 montre une courbe de lavage obtenue pour un catalyseur d'anatase préparé en milieu basique. La conductivité du surnageant décroît au cours des lavages. Les lavages sont stoppés lorsque la différence entre deux mesures de conductivité successives est inférieure à $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$.

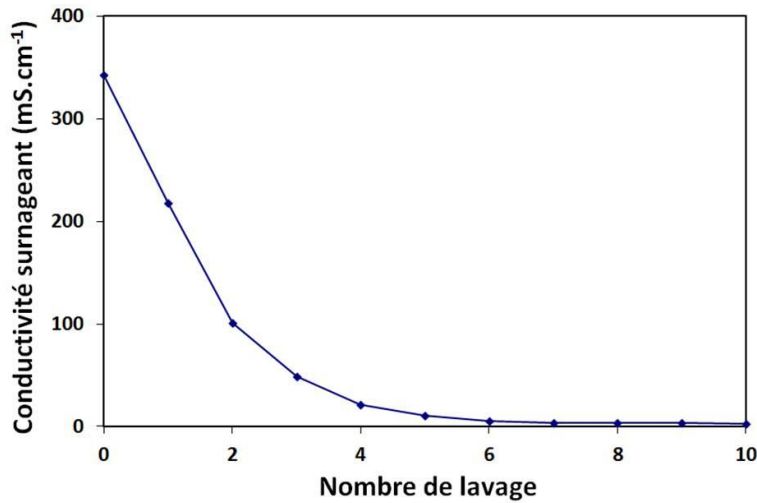


Figure 3.17 : Conductivité du surnageant en fonction du nombre de lavage en fin de synthèse hydrothermale (pH = 9,0, K/Ti = 2, T = 180°C et t = 48 h)

La conductivité (σ) d'une solution est due aux espèces ioniques en présence (Eq. 3.3). L'utilisation de chlorure de potassium, d'hydroxyde de potassium et d'acide chlorhydrique au cours de la synthèse hydrothermale va entraîner la présence de cations K^+ et H_3O^+ , ainsi que d'anions Cl^- et OH^- dans le milieu.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i] \quad 3.3$$

Avec λ_i : conductivités molaires ioniques de l'ion « i » ($S.m^2.mol^{-1}$)

$[X_i]$: concentration de l'ion « i » ($mol.m^{-3}$)

Dans les conditions hydrothermales données ci-dessus, la concentration initiale en ions K^+ et Cl^- est de $1,7 mol.L^{-1}$, principalement liée à l'addition de chlorure de potassium. Les concentrations initiales en ions OH^- et H_3O^+ sont bien plus négligeables, $10^{-5} mol.L^{-1}$ et $10^{-9} mol.L^{-1}$ respectivement. À $25^\circ C$, les conductivités molaires ioniques sont de $7,35 S.m^2.mol^{-1}$, $7,63 S.m^2.mol^{-1}$, $19,86 S.m^2.mol^{-1}$, $34,98 S.m^2.mol^{-1}$ pour les ions K^+ , Cl^- , OH^- et H_3O^+ respectivement. Ainsi, à $25^\circ C$, les ions K^+ et Cl^- représentent une conductivité de $254,2 mS.cm^{-1}$ contre $0,2 mS.cm^{-1}$ pour les ions OH^- et H_3O^+ . La conductivité de la solution aqueuse est donc principalement liée à la présence d'ions potassium et chlorure dans le milieu.

La Figure 3.18 montre les diffractogrammes des rayons X obtenus avant et après le lavage de cet échantillon de TiO_2 (anatase) préparé en milieu basique.

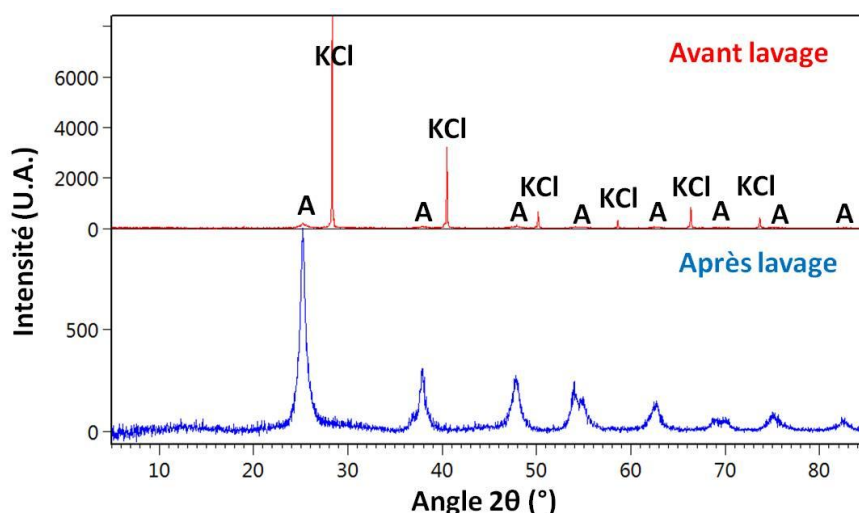


Figure 3.18 : Diffractogrammes des rayons X obtenus après synthèse hydrothermale avant et après lavage à l'eau (pH = 9,0, K/Ti = 2, T = 180°C et t = 48 h)

Les pics de diffraction du sel (KCl : fiche JCPDS 00-001-0786, annexe I) sont bien apparents avant les lavages (le pic d'intensité maximale correspond à la position $2\theta = 28,5^\circ$). Après les lavages, seuls les pics de diffraction correspondant à la phase anatase sont identifiés. Les lavages sont par conséquent efficaces du point de vue de l'élimination de sel KCl. Toutefois, le TiO_2 étant amphotère des cations (K^+) ou des anions (Cl^-) sont susceptibles de rester adsorbés à sa surface. Aussi, Les teneurs massiques en potassium identifiées par analyses chimiques sont représentées sur la Figure 3.19, en fonction des conditions utilisées pendant le traitement hydrothermal.

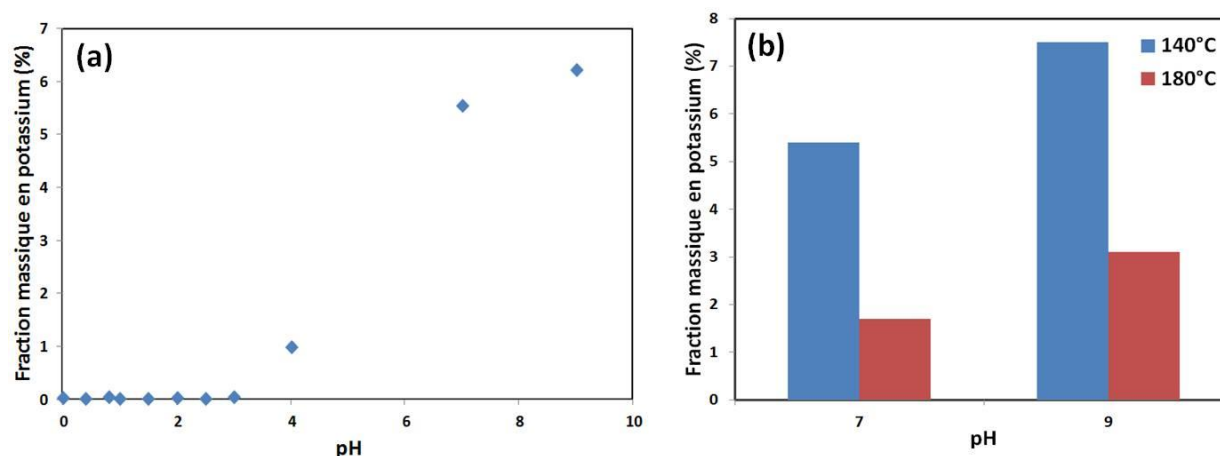


Figure 3.19 : Fraction massique en potassium après lavages, en fonction du pH pour un rapport K/Ti = 2 (a) et K/Ti = 0 (b) avec T = 180°C (a) et t = 48 h pour la synthèse

Si les teneurs résiduelles en potassium sont négligeables ($< 0,1$ % massique) pour des pH acides (< 4), ce n'est pas le cas aux pH plus basiques (Figure 3.19 (a)). À 180°C , pour des pH de 7,0 et de 9,0 l'ajout de chlorure de potassium avec un rapport molaire $\text{K/Ti} = 2$ favorise également la présence résiduelle de potassium en fin de synthèse par rapport à l'absence d'ajout, avec un rapport $\text{K/Ti} = 0$ (Figure 3.19 (a) et (b)). La présence résiduelle de potassium, malgré un rapport molaire $\text{K/Ti} = 0$, révèle qu'une partie du potassium présent dans la poudre finale provient de la première étape de la synthèse où la réaction acido/basique de formation du dioxyde de titane en solution aboutit à la formation de KCl (cf : chapitre 2, 2.1.1). Plus la température du traitement est élevée, moins il y a de potassium résiduel dans les échantillons de TiO_2 (Figure 3.19 (b)). Ainsi, la température du traitement hydrothermal semble également jouer un rôle sur l'élimination du potassium après synthèse, en favorisant la solubilité de ce dernier dans l'eau.

La présence d'ions potassium après les lavages à l'eau déminéralisée, indique qu'une partie des ions K^+ n'a pas subi d'échange cationique avec les ions H^+ présents dans l'eau. En milieu basique, le potassium peut être responsable de la formation de phases de titanate de potassium comme cela a été identifié précédemment à $\text{pH} = 11$ (cf : chapitre 3, 1.1.2). Or, la formation de cette phase pourrait expliquer l'absence d'échange cationique et de ce fait, la présence de potassium résiduel dans les catalyseurs. Aussi, l'augmentation de la concentration en potassium dans le milieu ($\text{K/Ti} = 2$), ainsi que de faibles températures de traitement (140°C) semblent également favoriser la présence de potassium et probablement de cette phase cristallographique. Toutefois, aucun pic de diffraction correspondant à ce type de phase, n'est clairement identifiable sur les diffractogrammes pour des $\text{pH} \leq 9,0$ (Figure 3.18). Finalement, les catalyseurs monophasiques d'anatase qui sont généralement préparés en milieu basique ou neutre sont les plus susceptibles de subir un empoisonnement par les ions potassium.

Contrairement au potassium, la présence résiduelle d'ions chlorures n'a été identifiée qu'à des teneurs inférieures à $0,2$ % massique, et ce, quel que soit le pH de la synthèse (y compris pour les plus acides). L'élimination des ions chlorure est donc assez efficace au cours des lavages.

2.2 Propriétés optiques des photocatalyseurs TiO_2

L'absorption de la lumière par les photocatalyseurs a été suivie par spectroscopie par réflexion diffuse. La Figure 3.20 représente les spectres de réflexion diffuse UV-visible pour différents photocatalyseurs synthétisés (TiO_2).

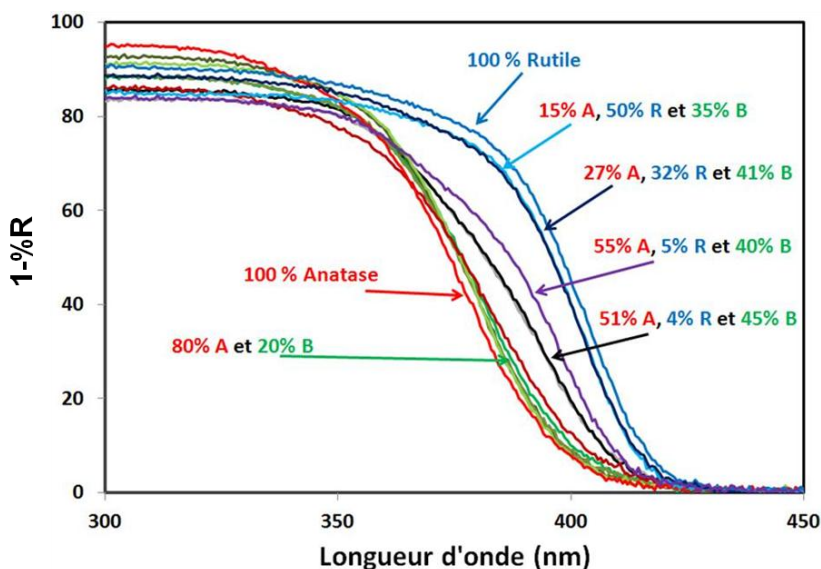


Figure 3.20 : 1 moins le pourcentage de réflexion des photons en fonction de leurs longueurs d'onde pour différents photocatalyseurs

Plus la teneur en anatase des échantillons est importante, plus le spectre d'absorption UV-visible est décalé vers les faibles longueurs d'onde. Inversement, plus la teneur en rutile est élevée, plus le spectre d'absorption est décalé vers les fortes longueurs d'onde. Bien que les domaines de longueurs d'onde efficaces pour ces catalyseurs soient très proches, ces derniers diffèrent en fonction des phases cristallographiques de TiO_2 en présence. Parmi les trois phases présentes de TiO_2 , les phases anatase et rutile semblent avoir le plus d'impact sur l'absorption des photocatalyseurs. La présence de la phase brookite ne semble pas affecter l'absorption de la lumière par les photocatalyseurs, certainement parce que sa largeur de bande interdite est souvent identifiée comme étant proche de celle de la phase anatase¹²⁶.

La largeur de bande interdite a été déterminée à partir de la tangente à la fonction modifiée de Kubelka-Monk en fonction de l'énergie de la longueur d'onde pour un catalyseur d'anatase pur et un de rutile pur (Figure 3.21).

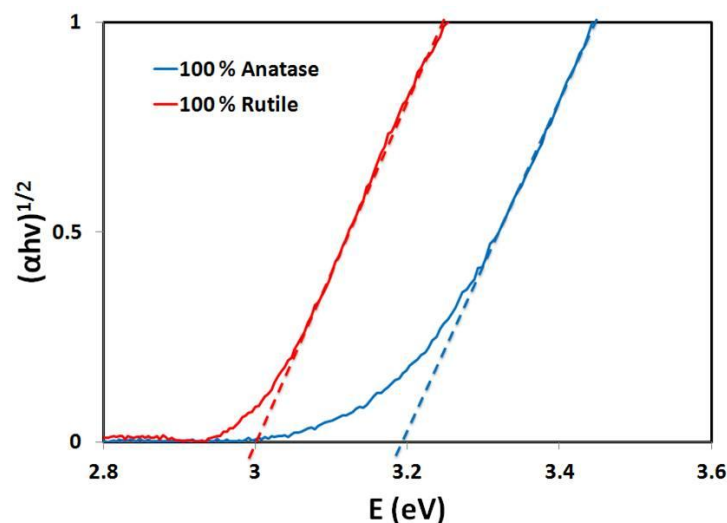


Figure 3.21 : Détermination des largeurs de bande interdite pour des échantillons de rutile et d'anatase purs à partir de la fonction de Kubelka Munk

On obtient ainsi une largeur de bande interdite proche de 3,2 eV pour la phase anatase et proche de 3,0 eV pour la phase rutile, en bon accord avec les valeurs données par la littérature. Dans le cas de catalyseurs polyphasiques, la hauteur de bande interdite de l'échantillon est une combinaison des valeurs de chacune des phases qui le constituent. Aussi, tous les photocatalyseurs possèdent des largeurs de bande interdite comprises entre 3,0 eV et 3,2 eV, ce qui leur permet d'absorber les longueurs d'ondes inférieures à 413,3 nm et 387,5 nm respectivement.

2.3 Récapitulatif des principaux photocatalyseurs obtenus

Les caractéristiques des principaux photocatalyseurs synthétisés précédemment sont reportées dans le Tableau 3.2. Les références de « a » à « y » seront utilisées par la suite pour identifier le ou les catalyseur(s) étudié(s)

Tableau 3.2 : Caractéristiques des différents photocatalyseurs synthétisés et comparés

Catalyseur	Fraction massique des phases (%)			Taille moyenne des cristallites (nm)			S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	Anatase	Rutile	Brookite	Anatase	Rutile	Brookite	
a	100	-	-	37	-	-	48
b	100	-	-	30	-	-	65
c	100	-	-	27	-	-	72
d	100	-	-	24	-	-	123
e	100	-	-	12	-	-	169
f	100	-	-	9	-	-	173
g	100	-	-	7	-	-	226
h	100	-	-	6	-	-	242
i	-	100	-	-	160	-	19
j	-	100	-	-	185	-	19
k	-	100	-	-	52	-	36
P25	86	14	-	26	53	-	50
l	73	27	-	27	52	-	72
m	88	12	-	21	24	-	117
n	99,5	-	0,5	19	-	9	107
o	91	-	9	13	-	7	134
p	82	-	18	14	-	11	148
q	80,5	-	19,5	11	-	8	172
r	73,5	-	26,5	8	-	9	178
s	4,5	75,5	20	7	59	7	59
t	15,5	49	35,5	11	54	15	84
u	31,5	37,5	31	13	124	12	85
O39	32	27	41	12	80	11	96
v	51,5	5	43,5	10	32	12	143
w	56,5	1,5	42	10	16	10	148
x	50,5	4	45,5	12	17	10	169
y	51,5	4	44,5	10	8	10	180

3 Dépôt du cocatalyseur : nanoparticules de Platine

Les principales réactions photocatalytiques pour la production d'hydrogène nécessitent la présence d'un catalyseur (TiO_2) et d'un cocatalyseur (nanoparticules métalliques : Pt). Le dépôt du cocatalyseur (taille des particules, morphologie, ...) peut varier en fonction de la méthode utilisée et influencer sur l'activité photocatalytique. Les nanoparticules de platine ont été déposées à partir de trois méthodes de dépôt différentes : l'imprégnation à humidité naissante, l'imprégnation à échange d'ions et le photodépôt.

3.1 Influence du traitement de réduction sur le support (TiO_2)

Les trois méthodes de dépôt étudiées diffèrent de part le type de traitement que subit le TiO_2 , vis-à-vis de la réduction du platine. Ainsi, dans un premier temps, l'influence de la méthode de dépôt sur le support (TiO_2) a été étudiée.

3.1.1 Structure et composition

Les méthodes d'imprégnation à humidité naissante et à échange d'ions contiennent une étape durant laquelle le platine subit un traitement de réduction sous hydrogène à la surface de TiO_2 à haute température ($= 300^\circ\text{C}$) pendant 3 h. Ce traitement de réduction peut affecter la structure ou la composition des catalyseurs. Ainsi, une analyse DRX a été réalisée avant et après l'imprégnation du platine. La Figure 3.22 représente les diffractogrammes obtenus avant et après dépôt du platine sur un support anatase (100 %) pour la méthode d'imprégnation à humidité naissante.

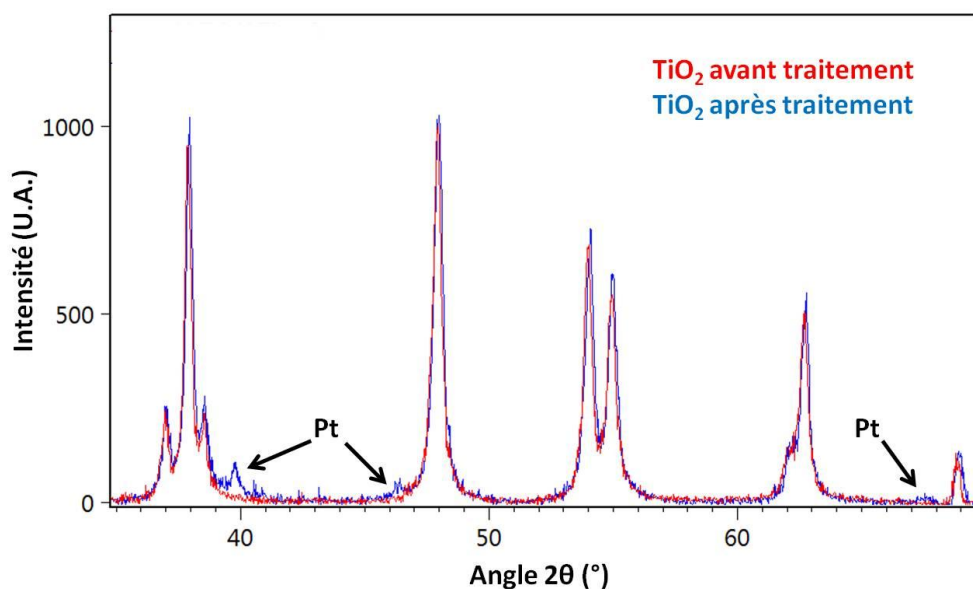


Figure 3.22 : Diffractogramme des rayons X entre les positions $2\theta = 35^\circ$ et 70° avant et après dépôt par imprégnation à humidité naissante de platine sur un même support anatase ($\text{pH} = 7,0$, $\text{K/Ti} = 0$, $T = 180^\circ\text{C}$ et $t = 48 \text{ h}$)

Aucune autre phase cristallographique que la phase anatase n'est identifiable avant et après le dépôt du platine. Les pics de diffraction, correspondant à la présence de platine réduit (fiche JCPDS 00-004-0802, annexe I), sont visibles sur le diffractogramme après dépôt. La taille moyenne des cristallites de la phase anatase demeure de l'ordre de 30 nm, que ce soit avant ou après le dépôt et la réduction du platine.

Dans le cas de la méthode par photodépôt, le support TiO_2 est directement mis en contact avec le sel de platine en solution dans le méthanol pendant le test photocatalytique. Aussi, aucun traitement particulier n'est requis pour cette méthode de dépôt, le support (TiO_2) reste donc identique à son état initial.

Le traitement de réduction du platine à 300°C pendant 3 h, ne semble pas modifier la composition et la structure cristallographique du support (TiO_2). Toutefois, les différentes méthodes utilisées peuvent modifier l'état d'agglomération du photocatalyseur en suspension.

3.1.2 Etat d'agglomération en suspension

Le diamètre hydrodynamique des particules de TiO_2 (P25) en suspension a été suivi par mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Dans chaque cas la population a été mesurée dans le surnageant, ne prenant en compte qu'une partie de la population réelle des agglomérats de particules (Tableau 3.3). Dans le cas du photodépôt, le méthanol ayant permis la réduction du platine a été éliminé par des lavages successifs à l'eau déminéralisée.

Tableau 3.3 : Populations d'agglomérats obtenues pour les différentes méthodes de dépôt

Echantillon	P25 (TiO_2 sans Pt)	Photodépôt	Imprégnation à humidité naissante	Imprégnation à échange d'ions
Diamètre hydrodynamique (nm)	192	234	186 (83 %)* 616 (17 %)*	186 (88 %)* 741 (12 %)*

* fraction massique de la population en taille des agglomérats

Le P25 sans platine et le P25/Pt par photodépôt présentent une seule population d'agglomérats avec un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 200 nm. Les méthodes d'imprégnation conduisent, en plus de cette première population d'agglomérats, à une seconde population possédant des diamètres hydrodynamiques compris entre 600 nm et 800 nm.

Le traitement de réduction du platine à 300°C pendant 3h sous hydrogène, utilisé avec les méthodes d'imprégnation semble donc favoriser la formation d'agglomérats plus importants de photocatalyseur. Les méthodes utilisées pour déposer le platine peuvent, par ailleurs, influencer la distribution en taille ou la morphologie des nanoparticules de platine.

3.2 Caractéristiques des particules de platine

La diffraction des rayons X permet d'obtenir une taille moyenne des cristallites, mais pas une distribution détaillée de la taille des particules présentes. Aussi, la microscopie électronique

à transmission (MET) a été utilisée pour déterminer les distributions en taille, ainsi que la morphologie des nanoparticules de platine.

3.2.1 Influence de la méthode de dépôt

Une étude a été menée sur l'influence des différentes méthodes de dépôt sur la taille moyenne et la morphologie des nanoparticules de platine. La Figure 3.23 représente les photographies MET obtenues après dépôt de platine par imprégnation à humidité naissante et à échange d'ions sur un même support de TiO_2 (anatase : support « c »). Les teneurs de platine déposées ont été identifiées par ICP-OES comme étant équivalentes dans les deux cas (fraction massique de $0,34 \pm 0,03$ pds. % en platine).

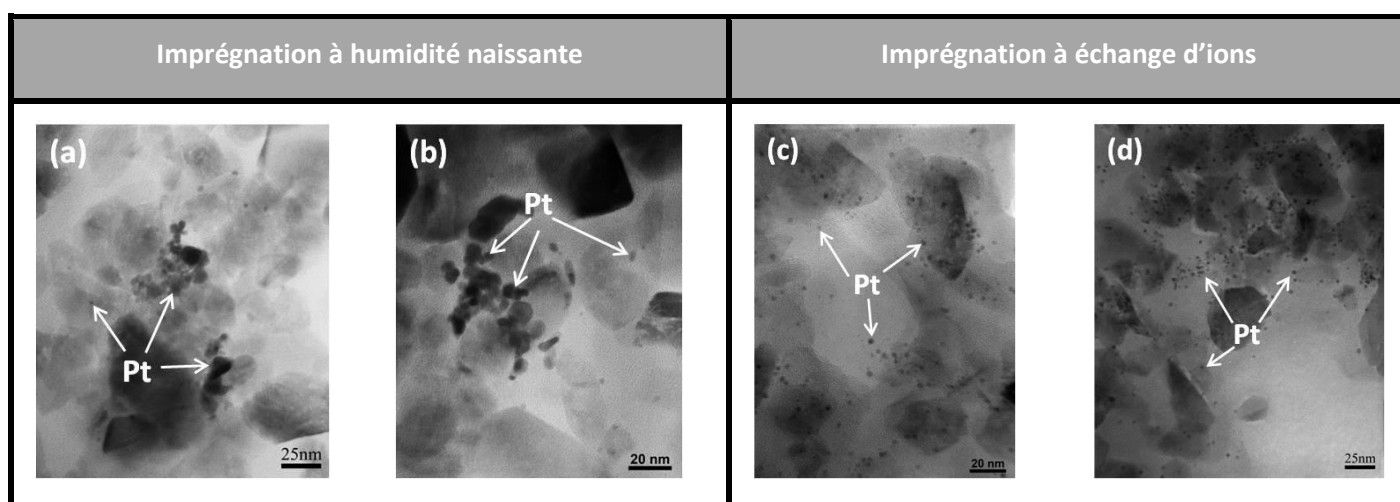


Figure 3.23 : Images MET des nanoparticules de Pt ($0,34 \pm 0,03$ pds. % massique en Pt) pour les méthodes d'imprégnation à humidité naissante (a et b) et à échange d'ions (c et d) sur un même support d'anatase (support « c », pH = 7,0, K/Ti = 0, T = 180°C et t = 48 h)

La distribution en taille des particules de platine a été déterminée à partir des photographies MET obtenues (Figure 3.24). Le Tableau 3.4 reporte les différents diamètres moyens de Fèret obtenus pour ces deux méthodes d'imprégnation. Le détail des distributions en taille est reporté dans l'annexe II.

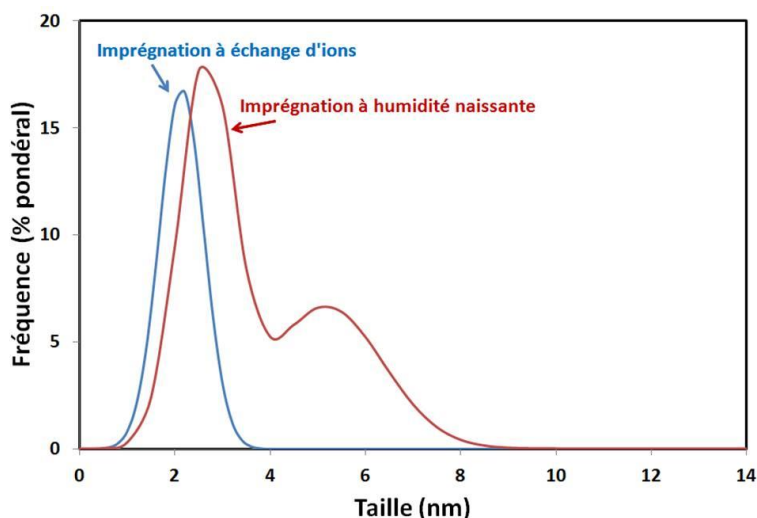


Figure 3.24 : Distribution en taille des particules pour les méthodes d'imprégnation à humidité naissante et à échange d'ions sur un support d'anatase (support « c »)

La méthode d'imprégnation à échange d'ions présente un seul diamètre moyen de Fèret à 2,1 nm qui représente l'ensemble des nanoparticules de platine et un indice d'allongement de 1. La méthode d'imprégnation à humidité naissante présente deux diamètres moyens de Fèret à 2,7 nm et 5,2 nm. L'indice d'allongement obtenu pour la méthode d'imprégnation à humidité naissante est de 0,98 ($D_{MI} = 3,79$ nm et $D_{ML} = 3,84$ nm), révélant des nanoparticules isotropes.

Tableau 3.4 : Diamètres moyens de Fèret des nanoparticules de platine, identifiés pour les deux méthodes d'imprégnation sur le support d'anatase (pH = 7,0, K/Ti = 0, T = 180°C et t = 48 h)

	Imprégnation à échange d'ions	Imprégnation à humidité naissante
Diamètres moyens de Fèret (nm)	2,1	2,7 5,2

Si la méthode d'imprégnation à échange d'ions présente une distribution de taille des nanoparticules de platine étroite, ce n'est pas le cas de la méthode d'imprégnation à humidité naissante. Toutefois, les particules obtenues sont isotropes quelle que soit la méthode de dépôt appliquée sur ce support monophasique d'anatase.

Une étude similaire a été menée sur le catalyseur commercial P25. La Figure 3.25 montre les photographies MET obtenues pour les méthodes d'imprégnation à échange d'ions et à humidité naissante, ainsi que pour le photodépôt. Les quantités de platine déposées ont été identifiées par analyse chimique comme étant équivalentes pour les trois dépôts (fraction massique de $0,38 \pm 0,03$ pds. % en platine).

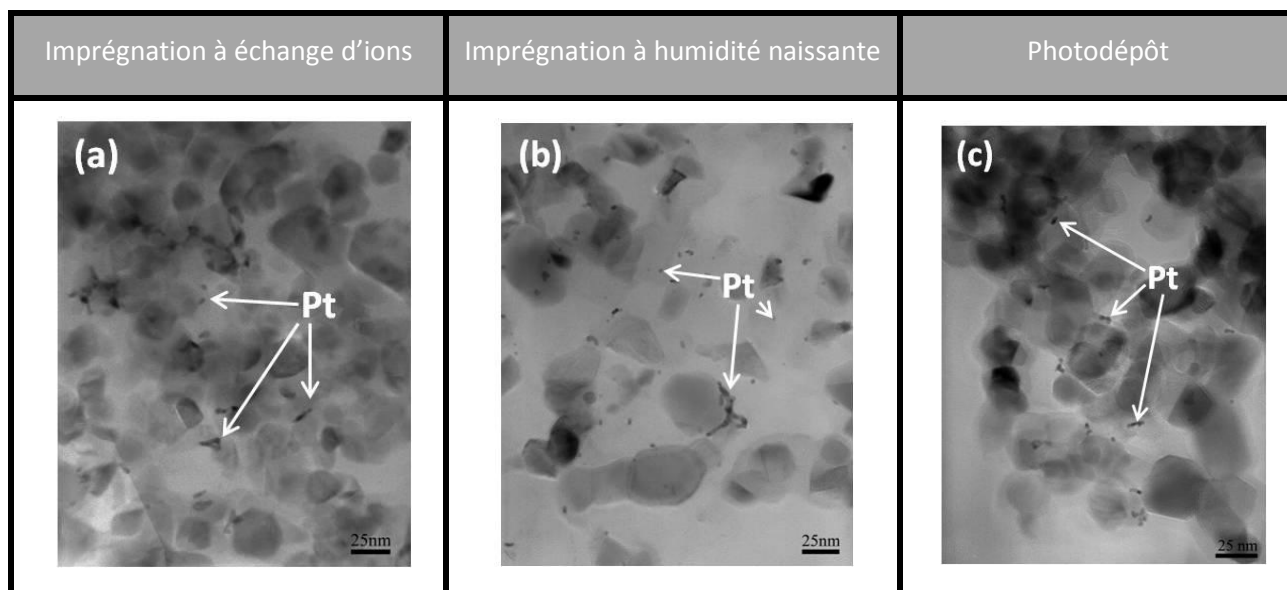


Figure 3.25 : Photographies MET des nanoparticules de Pt ($0,38 \pm 0,03$ pds. % en Pt) pour les méthodes d'imprégnation à échange d'ions (a), d'imprégnation à humidité naissante (b) et de photodépôt (c) sur le P25

À partir de ces photographies, la distribution en taille des particules de platine a été mesurée (Figure 3.26).

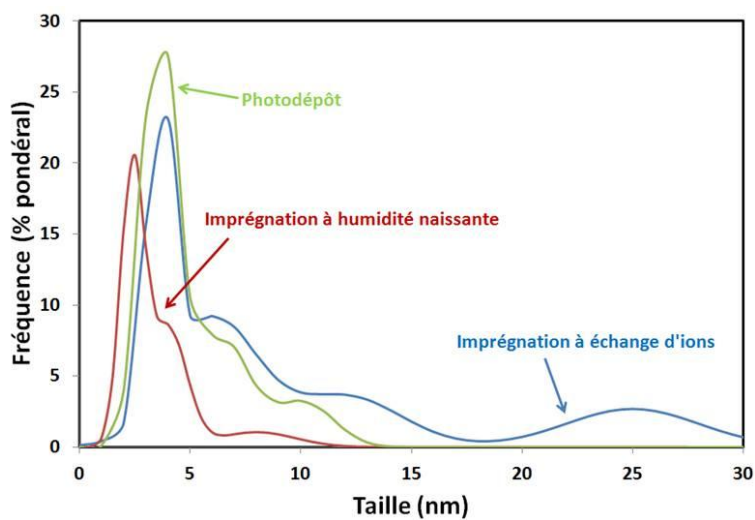


Figure 3.26 : Distribution en taille des particules de platine pour les différentes méthodes de dépôt sur le P25 ($0,38 \pm 0,03$ pds. % en Pt)

Tableau 3.5 : Caractéristiques des nanoparticules de Pt pour les différentes méthodes de dépôt appliquées au P25 ($0,38 \pm 0,03$ pds. % en Pt)

	Imprégnation à échange d'ions	Imprégnation à humidité naissante	Photodépôt
Diamètres moyens de Fèret (nm)	3,6 6,0 12,0 25,0	2,4 4,0 8,0	3,6 6,3 10,2
Diamètre moyen sur la largeur (nm)	3,1	2,3	2,4
Diamètre moyen sur la longueur (nm)	8,8	3,4	5,3
Indice d'allongement	0,35	0,68	0,45

Le Tableau 3.5 récapitule les caractéristiques obtenues sur la taille des nanoparticules de platine. Plusieurs diamètres moyens de Fèret sont identifiables quelle que soit la méthode de dépôt utilisée sur ce support. La méthode d'imprégnation à humidité naissante présente des particules plus petites (entre 2,4 nm et 8,0 nm) que pour la méthode d'imprégnation à échange d'ions (entre 3,6 nm et 25,0 nm) et similaire au photodépôt (entre 3,6 nm et 10,2 nm). Les indices d'allongement sont compris entre 0,35 et 0,7 pour ces méthodes indiquant des particules anisotropes.

Bien que les nanoparticules de platine soient anisotropes sur le P25, ces dernières semblent plus petites pour la méthode d'imprégnation à humidité naissante que pour la méthode d'imprégnation à échange d'ions. Le photodépôt et l'imprégnation à humidité naissante présentent des tailles de nanoparticules de platine équivalentes.

La méthode d'imprégnation à échange d'ions présente des particules plus petites que la méthode d'imprégnation à humidité naissante sur un support d'anatase. Toutefois, cette tendance s'inverse sur le P25. De plus, les particules de platine obtenues sont isotropes sur le support d'anatase et anisotropes sur le P25. La principale différence entre les deux supports utilisés étant leur composition cristalline, l'influence du support sur les particules de platine déposées a été suivie.

3.2.2 Influence du support

Le platine a été déposé par imprégnation à échange d'ions sur plusieurs supports (TiO_2) monophasiques (anatase), biphasiques (anatase/brookite) et triphasiques (anatase/rutile/brookite). Les teneurs massiques, identifiées par ICP-OES, en platine sont

comprises dans l'intervalle de $0,35 \pm 0,05$ % pour l'ensemble de ces catalyseurs. La Figure 3.27 montre différentes photographies obtenues pour l'ensemble des supports utilisés.

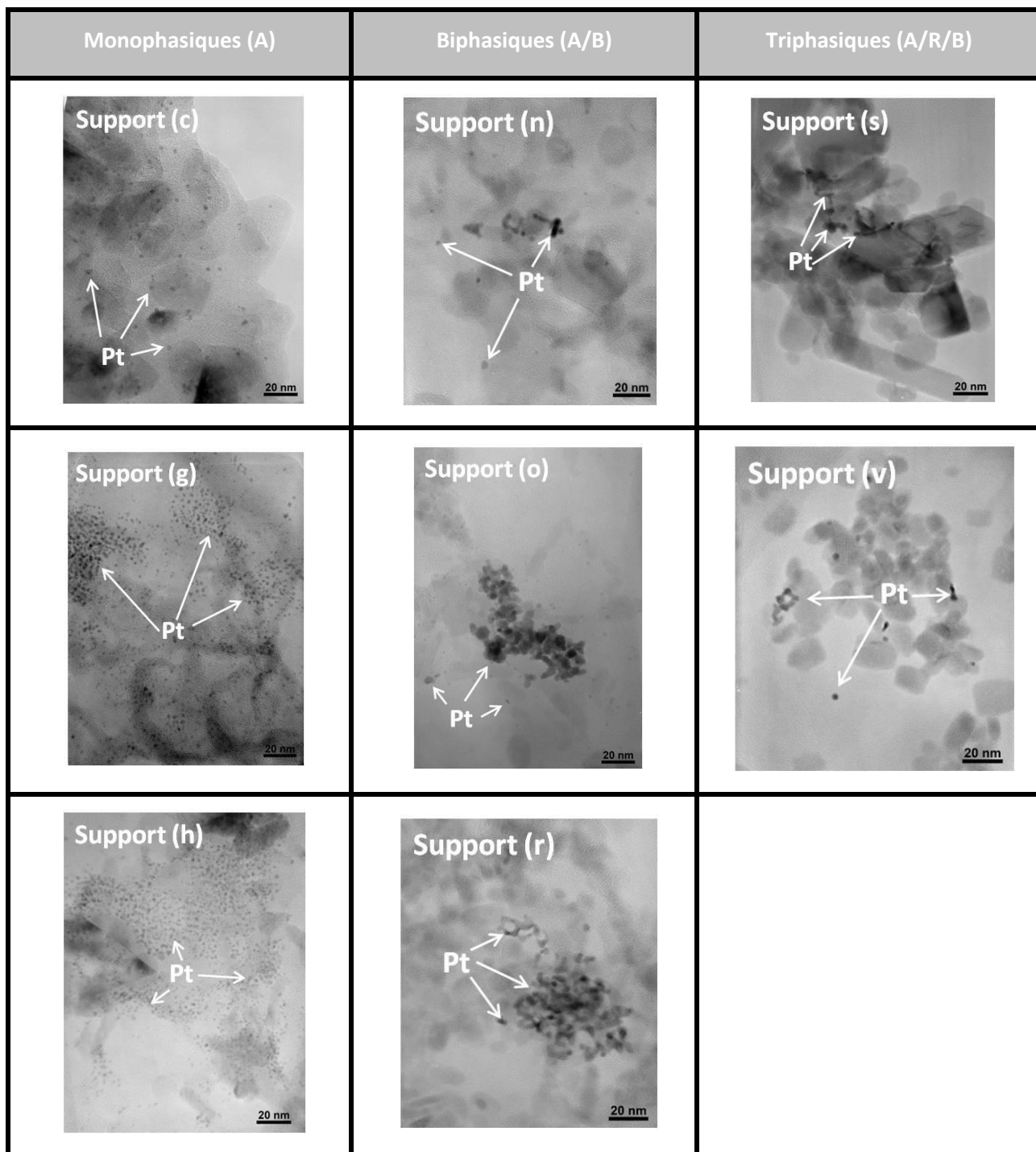


Figure 3.27 : Photographies MET obtenues pour des catalyseurs monophasiques (c, g, h), biphasiques (n, o, r) et triphasiques (s, v) après imprégnation à échange d'ions de Pt ($0,35 \pm 0,05$ pds. % en Pt)

Les catalyseurs monophasiques semblent présenter de nombreuses petites particules de platine tandis que les catalyseurs polyphasiques présentent des formes bien plus complexes, voire des agglomérats de particules.

Les distributions en taille sont reportées sur la Figure 3.28, tandis que le Tableau 3.6 reporte les caractéristiques des particules de platine obtenues pour les différents supports.

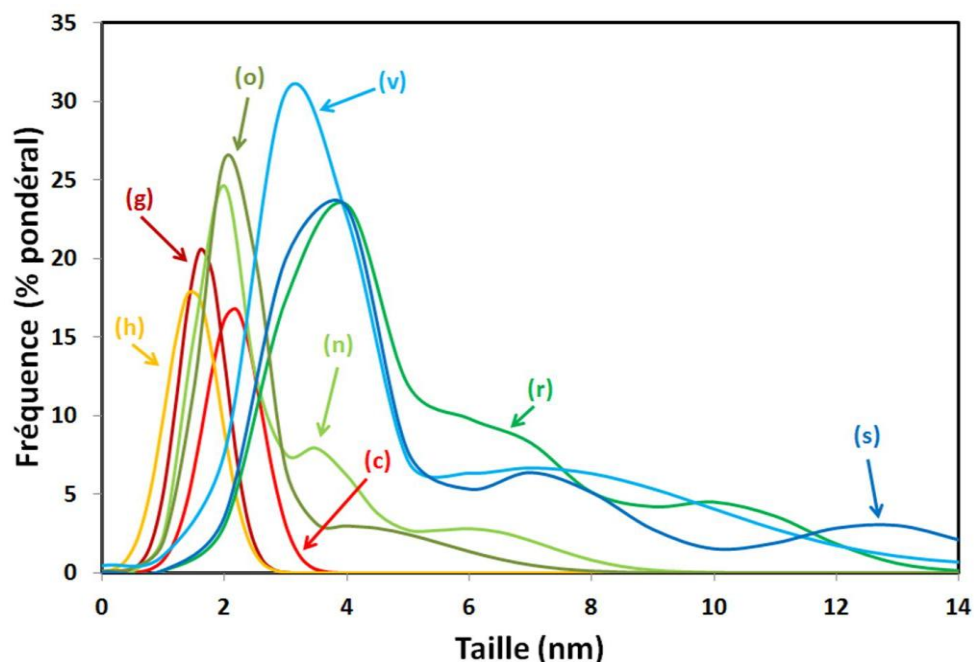


Figure 3.28 : Distribution en taille des particules de platine pour des catalyseurs monophasiques (c, g, h), biphasiques (n, o, r) et triphasiques (s, v) après imprégnation à échange d'ions de Pt ($0,35 \pm 0,05$ pds. % en Pt)

La distribution en taille des particules de platine sur les photocatalyseurs monophasiques présente un seul diamètre moyen de Fèret compris entre 1,5 nm et 2,1 nm (échantillons c, g et h). Les nanoparticules de platine semblent donc isotropes pour ces photocatalyseurs. Le diamètre moyen des particules de platine dans l'ordre décroissant est : $D_{F(c)} > D_{F(g)} > D_{F(h)}$, inversement les surfaces spécifiques sont dans l'ordre : $S_{BET(c)} < S_{BET(g)} < S_{BET(h)}$. Ainsi, l'augmentation de la taille moyenne des particules de platine coïncide avec une diminution de la surface spécifique mesurée pour les photocatalyseurs monophasiques.

Tableau 3.6 : Caractéristiques des nanoparticules de Pt pour les différents supports avec dépôt par imprégnation à échange d'ions ($0,38 \pm 0,03$ pds. % en Pt)

Support	monophasiques			biphasiques			triphasiques	
	(c)	(g)	(h)	(n)	(o)	(r)	(s)	(v)
Diamètres moyens de Fèret (nm)	2,1	1,6	1,5	1,9 3,4 6,0	2,1 4,0	3,6 6,2 10,1	3,6 7,0 12,7	3,3 7,0
Diamètre moyen sur la largeur (nm)	-	-	-	2,3	1,6	2,4	3,0	2,2
Diamètre moyen sur la longueur (nm)	-	-	-	3,0	2,5	14,0	9,2	5,3
Indice d'allongement	≈ 1	≈ 1	≈ 1	0,77	0,64	0,17	0,33	0,42

Dans le cas de photocatalyseurs polyphasiques (échantillons n à v) les diamètres moyens de Fèret identifiés sont plus grands que dans le cas de photocatalyseurs monophasiques (variant entre 2 nm et 13 nm). Plusieurs diamètres moyens de Fèret sont identifiables sur les distributions en taille des nanoparticules de platine pour ces photocatalyseurs. Les indices d'allongement (compris entre 0,2 et 0,8) montrent que les nanoparticules de platine sont anisotropes dans le cas de photocatalyseurs polyphasiques.

Les catalyseurs monophasiques d'anatase semblent permettre le dépôt de nanoparticules de platine isotropes monodisperses de petites tailles ($\leq 2,0$ nm), tandis que des catalyseurs polyphasiques favorisent la formation de particules anisotropes polydisperses de tailles plus importantes ($\geq 2,0$ nm). Le type de support utilisé pour le dépôt de platine semble donc affecter la distribution en taille ainsi que la morphologie des particules de platine déposées. Ceci peut être relié à la différence des propriétés de surface des différentes phases.

3.3 Efficacité du photodépôt

Une étude sur l'efficacité du photodépôt a été suivie sur le catalyseur commercial P25 (Tableau 3.7). La durée du photodépôt est de deux heures avant de récupérer les photocatalyseurs avec des lavages à l'eau déminéralisée par centrifugation. La vitesse de production en hydrogène atteint un état stationnaire après 30 minutes d'irradiation, aussi, il est supposé que le platine est bien photodéposé sur cette période de temps. L'efficacité du dépôt (E_f) est calculée via la relation donnée par l'Eq. 3.4.

$$E_f = \frac{Q_{\text{visée}}}{Q_{\text{réel}}} \quad 3.4$$

Avec Q = fraction massique en Pt par rapport au TiO_2 (pds. %)

Tableau 3.7 : Comparaison entre les fractions massiques visées et réelles en platine sur le P25 par photodépôt, après 2 h d'irradiation

Teneur visée (% massique)	Teneur réelle (pds. %)	Efficacités du dépôt (%)
0,1	0,1	100,0
0,3	0,23	76,7
0,5	0,38	76,0
1,0	0,84	84,0
2,0	1,46	73,0
5,0	3,5	70,0

L'efficacité globale du dépôt de platine est de l'ordre de 80 %. Les valeurs réelles et visées sont généralement plus proches aux faibles teneurs de platine qu'aux fortes teneurs. Pour que le processus de réduction du platine ait lieu dans les conditions du photodépôt, il faut que ce dernier soit adsorbé à la surface du TiO_2 . Or il existe un équilibre entre le platine adsorbé et le platine présent dans la solution (Eq. 3.5) dû à la solubilité du sel de platine (H_2PtCl_6) dans le méthanol. Le platine adsorbé à la surface du TiO_2 peut alors réagir avec les électrons photogénérés pour se réduire (Eq. 3.6).



Aussi, la partie du platine non réduite, présente dans le méthanol est éliminée au cours des lavages à l'eau par centrifugation. Le système photocatalytique utilisé permet donc de réduire 80 % du platine effectivement utilisé sur la surface du TiO_2 .

4 Conclusion sur l'élaboration et la caractérisation de photocatalyseurs

Dans cette partie, l'élaboration et la caractérisation de photocatalyseurs (TiO_2) ont permis d'appréhender les mécanismes de formation des différentes phases cristallographiques du dioxyde de titane, permettant ainsi l'élaboration de photocatalyseurs monophasiques, biphasiques et triphasiques de TiO_2 . Les méthodes de dépôt du cocatalyseur (nanoparticules de platine) ont également été analysées pour suivre la dispersion du platine sur la surface du TiO_2 .

Dans une première partie, de nombreuses variétés de dioxyde de titane ont été synthétisées en utilisant une voie hydrothermale. Les paramètres de la synthèse tels que le pH, la température, la durée du traitement ou encore la présence de sel (KCl) permettent de

contrôler la composition chimique et structurale des catalyseurs. Le pH et la présence de chlorure de potassium vont affecter la sphère de coordination du titane affectant ainsi les réactions d'olation et d'oxolation contrôlant la formation des phases cristallographiques. Ainsi, des catalyseurs monophasiques d'anatase sont préparés en milieu neutre ou basique ($\text{pH} \geq 7,0$), tandis que des catalyseurs monophasiques de rutile sont préparés en milieu très acide ($\text{pH} \leq 0,4$). Dans des conditions faiblement acides ($3,0 \leq \text{pH} \leq 4,0$) des catalyseurs biphasiques (anatase/brookite) sont obtenus, tandis que pour l'intervalle de pH compris entre 0,8 et 2,5 des catalyseurs triphasiques constitués des phases anatase, rutile et brookite sont obtenus. Des traitements de recristallisation par variation de pH (de 9,0 à 0,13) ont également permis d'obtenir des catalyseurs biphasiques (anatase/rutile). L'ajout de chlorure de potassium favorise la formation et la croissance cristalline de la phase rutile au sein des échantillons. L'élévation de la température et l'augmentation de la durée du traitement hydrothermal vont favoriser les processus de dissolution des phases métastables (anatase et brookite) puis la recristallisation en la phase thermodynamiquement stable du TiO_2 (rutile). L'absorption des photons efficaces se fera dans la partie UV, à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm pour les photocatalyseurs.

La production d'hydrogène par photocatalyse suit des mécanismes bifonctionnels qui nécessitent la présence d'un catalyseur (TiO_2) et celle d'un cocatalyseur (Pt). Ainsi, différentes méthodes de dépôt du platine ont été étudiées : deux méthodes d'imprégnation (échange d'ions et humidité naissante) et le photodépôt. La distribution en taille des particules de platine et leurs morphologies semblent ainsi être affectées par la méthode de dépôt employée, mais également par le support utilisé (TiO_2). La méthode d'imprégnation à échange d'ions permet d'obtenir de petites particules isotropes (≤ 2 nm) dans le cas de catalyseurs monophasiques, tandis que de plus grandes particules anisotropes (≥ 2 nm) de platine sont formées lorsque le support est polyphasique.

Les photocatalyseurs préparés, seront utilisés afin d'identifier les plus actifs en photocatalyse pour la production d'hydrogène.

Chapitre 4 Production d'hydrogène par photocatalyse

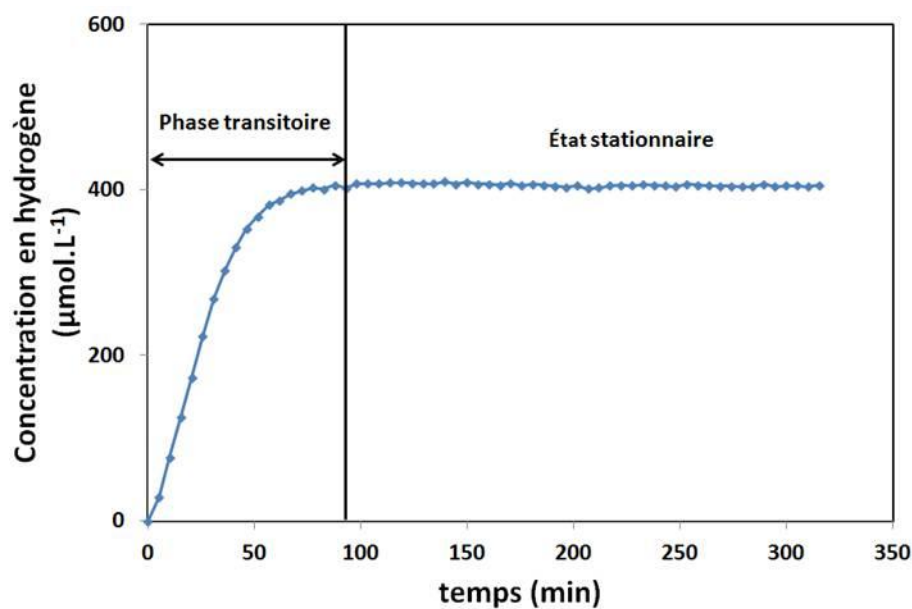
Le méthanol étant utilisé comme molécule modèle de source d'hydrogène pour l'étude de la production d'hydrogène par photocatalyse, les réactions photocatalytiques de déshydrogénation et reformage du méthanol ont fait l'objet d'une attention particulière, à partir du système photocatalytique décrit dans le chapitre 2, 4.2. Le flux de photons est constant pour l'ensemble des expériences de cette partie et correspond à celui de la lampe HPK déterminé dans le chapitre 2, 4.1, Tableau 2.4. Différents paramètres ont été optimisés pour atteindre la vitesse de production en hydrogène la plus élevée possible. Les réactions photocatalytiques du méthanol ont fait l'objet d'une étude cinétique. Les constantes cinétiques apparentes du reformage photocatalytique du méthanol obtenues sur deux photocatalyseurs, que sont le TiO_2 commercial Evonik P25 et un TiO_2 triphasique synthétisé par voie hydrothermale nommé O39 (Tableau 3.2) ont été comparées. La composition de la phase gaz en fonction de la réaction étudiée a également été déterminée. L'influence du flux de photons et celle de la méthode de dépôt du cocatalyseur (nanoparticules de platine) sur la déshydrogénation du méthanol ont été analysées. Finalement, les activités photocatalytiques de l'ensemble des photocatalyseurs préparés précédemment, ont été comparées via la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol.

1 Optimisation de la production d'hydrogène

La concentration en photocatalyseur, la teneur en platine, ainsi que la vitesse d'agitation ont été optimisées pour atteindre les meilleures performances possibles en production d'hydrogène via le système photocatalytique décrit précédemment.

1.1 Détermination de la vitesse de production en H_2 à l'état stationnaire

La Figure 4.1 reporte l'évolution de la concentration en hydrogène dans le gaz vecteur au cours d'une expérience. Au début, la concentration en hydrogène dans le gaz vecteur ne cesse d'augmenter (≈ 90 min). Cette phase transitoire peut être attribuée d'une part au temps nécessaire pour la réalisation complète du photodépôt et d'autre part au transfert liquide/gaz suivi du remplissage du ciel du réacteur avec l'hydrogène produit. Suite à cette période un état stationnaire est atteint et la concentration en hydrogène est constante.



**Figure 4.1 : Concentration en hydrogène dans la phase gaz au cours d'une expérience
(50 vol. % en méthanol, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)**

La vitesse de production en hydrogène ($r(\text{H}_2)$ en $\mu\text{mol.h}^{-1}$) déterminée à l'état stationnaire peut alors être approximée en suivant la relation donnée par l'Eq. 4.1.

$$r(\text{H}_2) = d(\text{Ar}) \times [\text{H}_2] \quad 4.1$$

Avec $d(\text{Ar})$ = débit d'Argon ($1,8 \text{ L.h}^{-1}$)

$[\text{H}_2]$ = concentration en hydrogène en phase gaz ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)

Dans l'exemple ci-dessus, la concentration en hydrogène à l'état stationnaire est de l'ordre de $410 \mu\text{mol.L}^{-1}$ correspondant à une vitesse de production en hydrogène de $738 \mu\text{mol.h}^{-1}$.

1.2 Masse optimale de photocatalyseur

Plusieurs photodépôts ont été réalisés avec différentes masses du catalyseur commercial Evonik P25. La teneur de platine visée pour chaque photodépôt est de 1,0 pds. %. La Figure 4.2 montre les vitesses de production d'hydrogène à l'état stationnaire obtenues en fonction de la concentration en photocatalyseur lors de la déshydrogénation du méthanol.

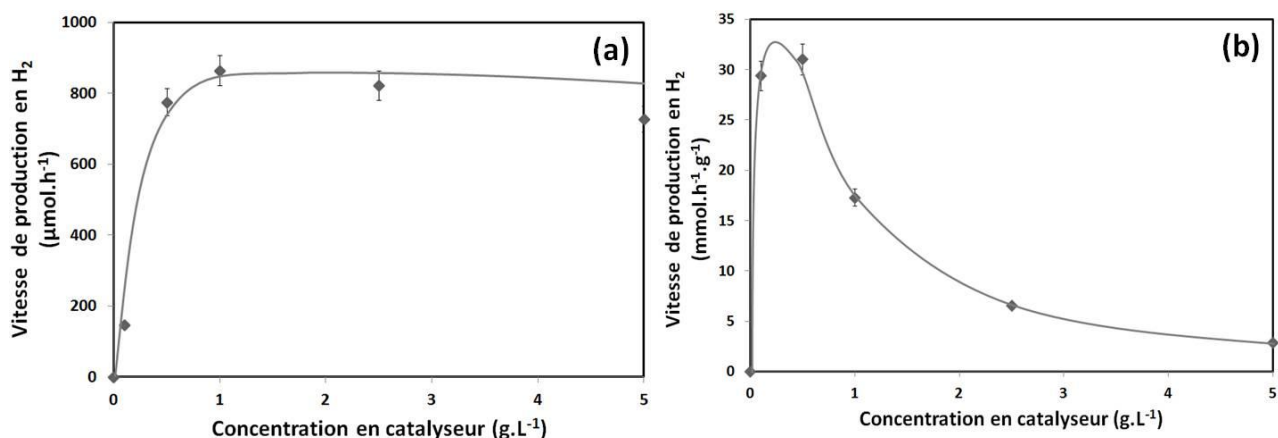


Figure 4.2 : vitesse de production en hydrogène (a) et vitesse de production spécifique (b) en fonction de la concentration en catalyseur (100 vol. % en méthanol, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

La vitesse de production en hydrogène augmente lorsque la concentration en photocatalyseur passe de 0 à 1,0 g.L^{-1} puis se stabilise pour les concentrations plus importantes. La concentration minimale pour atteindre la vitesse maximale est de 1,0 g.L^{-1} en photocatalyseur avec une vitesse maximale de $865 \pm 44 \mu\text{mol.h}^{-1}$ en hydrogène. Les concentrations comprises entre 0,1 et 0,5 g.L^{-1} sont également intéressantes pour obtenir de bonnes performances avec un minimum de photocatalyseur (Figure 4.2 (b)).

La concentration optimale en photocatalyseur est dépendante du système photocatalytique utilisé (surface optique du photoréacteur, flux de photons, ...). J.-M. Herrmann¹²⁵ suppose que cette limite provient également de l'agitation du photocatalyseur en suspension. Ainsi un système dynamique permet d'atteindre des masses optimales plus importantes qu'un système statique. La concentration optimale en photocatalyseur est comprise entre 0,2 et 2,5 g.L^{-1} en fonction du système photocatalytique utilisé. Un effet d'écrantage entre les particules de TiO_2 est supposé diminuer la surface de photocatalyseur irradiée par le flux de photons. Plus la concentration en photocatalyseur est importante plus cet effet est significatif, jusqu'à l'obtention d'une concentration optimale, au-delà de laquelle, une partie du photocatalyseur n'est plus activée.

1.3 Teneur optimale de platine

Tout comme la masse de TiO_2 , la teneur optimale en cocatalyseur (Pt) a été déterminée sur la réaction de déshydrogénation du méthanol. La Figure 4.3 montre l'activité photocatalytique obtenue en fonction de la teneur en platine photodéposée sur le support de TiO_2 (Evonik P25). Les teneurs de platine ont été obtenues par analyse chimique après

récupération du photocatalyseur par lavage à l'eau (centrifugation) et séchage à 110°C pendant 16h.

La Figure 4.3 représente la vitesse de production d'hydrogène en fonction de la teneur en platine. La vitesse de production en hydrogène augmente significativement entre 0,0 et 0,2 pds. % en platine, passant de 0 à $821 \pm 41 \mu\text{mol.h}^{-1}$, puis semble constante entre 0,2 et 0,8 pds. % autour de $850 \pm 42 \mu\text{mol.h}^{-1}$. Au-delà de cette teneur, l'activité photocatalytique diminue avec l'augmentation de la teneur de platine déposée (Figure 4.3 (a)). 0,23 pds. % en platine est la teneur la plus intéressante pour travailler avec un minimum de platine et obtenir la vitesse de production en hydrogène la plus élevée (Figure 4.3 (b)).

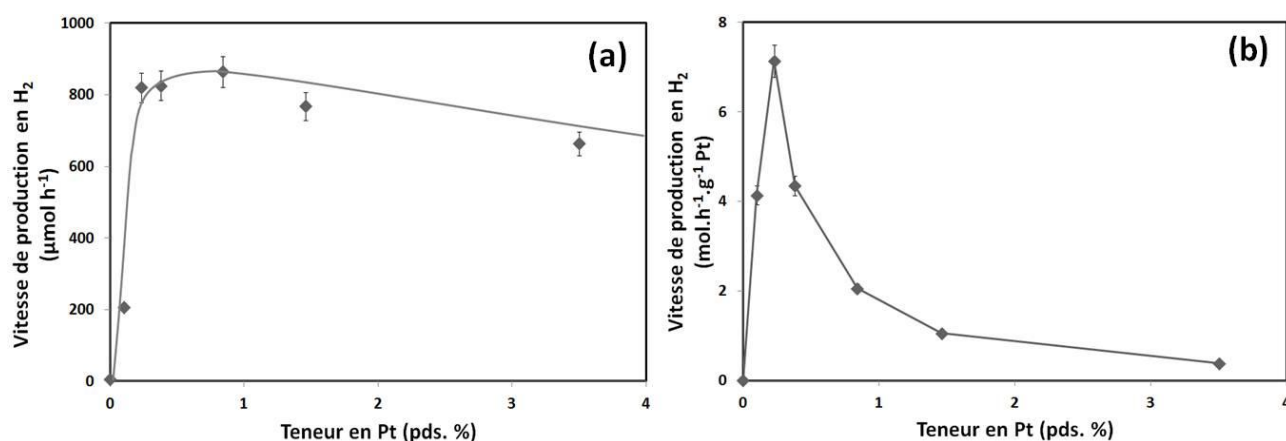


Figure 4.3 : Vitesse de production en hydrogène (a) et la vitesse ramenée à la masse de platine (b) en fonction de la teneur en platine sur TiO₂ (100 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, photodépôt)

Finalement, la teneur optimale en platine est identifiée comme étant comprise entre 0,2 % et 1,0 pds. %, en bon accord avec les résultats obtenus par P. Pichat *et al.*¹⁶⁸, J. Abrahams *et al.*¹⁶⁷ et B. Othani *et al.*¹⁶⁹. La teneur massique optimale de platine est obtenue à 1,0 pds. %.

La Figure 4.4 représente les spectres d'absorption de photocatalyseurs Pt/TiO₂ en fonction de la teneur en platine. Plus la teneur de platine est importante plus l'absorption liée à la couleur grise du platine (visible pour $\lambda > 400 \text{ nm}$) est importante. Ce résultat semble suggérer que la diminution de l'activité photocatalytique pour des teneurs importantes en platine serait reliée à l'absorption du flux de photons par le platine, plutôt que le TiO₂, aboutissant à une diminution du nombre de paires électron/trou photogénérées, et par conséquent, de l'activité photocatalytique (les photons absorbés par le platine ne générant pas de paires électron/trou).

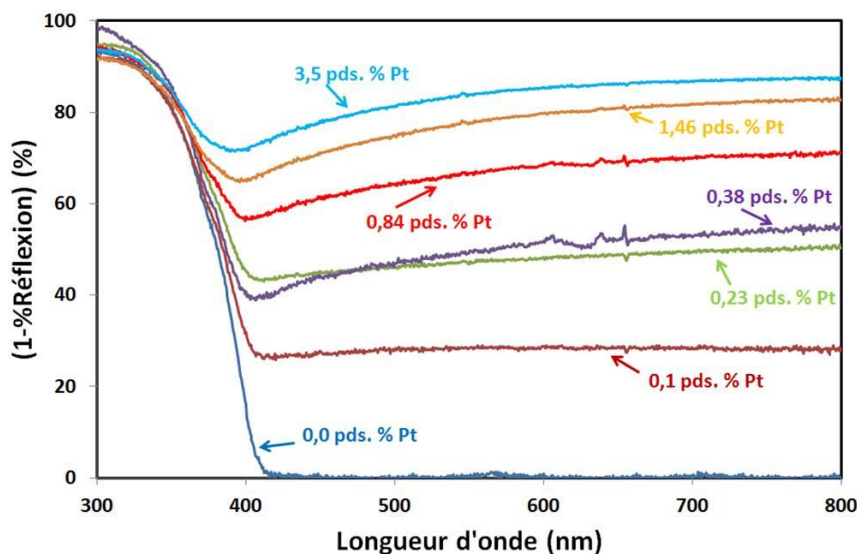


Figure 4.4 : Spectre d'absorption des photocatalyseurs Pt/TiO₂ à 0,0, 0,1, 0,23, 0,38, 0,84, 1,46 et 3,5 pds. % en platine sur le TiO₂ P25, après photodépôt

B. Othani *et al.*¹⁶⁹ suggèrent que l'augmentation du nombre d'atomes de platine situés à la surface des particules de platine serait à l'origine d'une amélioration de l'activité photocatalytique aux faibles teneurs en platine ($\leq 1,0$ pds. % ici), ces atomes de platine de surface constituant les sites actifs pour la recombinaison de l'hydrogène. Ils supposent également, que la diminution de l'activité photocatalytique pour des teneurs plus importantes ($\geq 1,0$ pds. % ici) serait due à plusieurs paramètres. D'une part, l'augmentation de la surface de dioxyde de titane recouverte par le platine aboutirait à une diminution du flux de photons reçu par le TiO₂, réduisant le nombre de paires électron/trou photogénérées. De manière similaire, la quantité de réactifs adsorbés à la surface du TiO₂ pourrait également être réduite. D'autre part, le platine pourrait devenir un centre de recombinaison pour les paires photogénérées.

1.4 Impact de l'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur la production d'hydrogène a, également, été suivie. Le photocatalyseur utilisé dans cette étude a été préalablement préparé par photodépôt, de 0,5 pds. % en platine sur le catalyseur commercial Evonik P25. La Figure 4.5 montre l'évolution de la vitesse de production d'hydrogène à l'état stationnaire en fonction de la vitesse d'agitation de la suspension dans le photoréacteur.

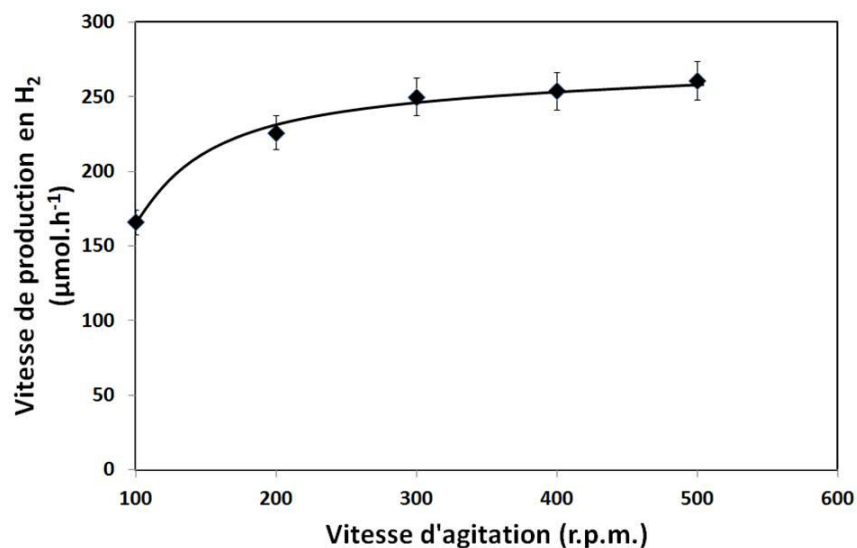


Figure 4.5 : vitesse de production en hydrogène en fonction de la vitesse d'agitation en r.p.m. : rotation par minute (100 vol. % méthanol, $1,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ TiO}_2$, 0,5 pds. % Pt, photodépôt)

La vitesse de production en hydrogène augmente de $160 \pm 8 \mu\text{mol.h}^{-1}$ à $260 \pm 13 \mu\text{mol.h}^{-1}$ pour des vitesses d'agitation de 100 rpm et 300 rpm respectivement. Au-delà de 300 rpm, il n'y a plus d'évolution de la vitesse de production en hydrogène à l'état stationnaire.

En catalyse hétérogène, l'augmentation de la vitesse d'agitation du réacteur a tendance à favoriser les transferts de matière, que ce soit entre la surface du catalyseur et le réactif, ou entre la phase gaz et la phase liquide, par exemple. Outre ces aspects, en photocatalyse, la vitesse d'agitation semble affecter la dispersion des particules de photocatalyseur (Pt/TiO_2) dans le réactif. Ainsi, pour des vitesses d'agitation trop faibles (100 rpm, 200 rpm) apparaissent dans le fond du photoréacteur, des zones mortes, faiblement agitées, dans lesquelles décantent des particules de photocatalyseur. Afin de limiter ce phénomène, une vitesse d'agitation de 500 rpm est maintenue pour l'ensemble des expériences utilisant ce système photocatalytique.

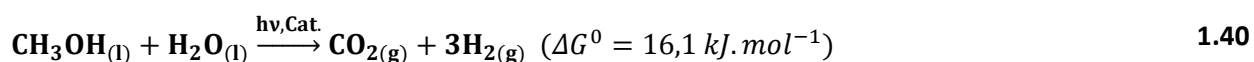
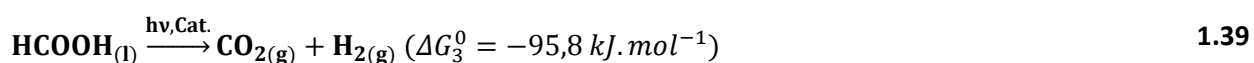
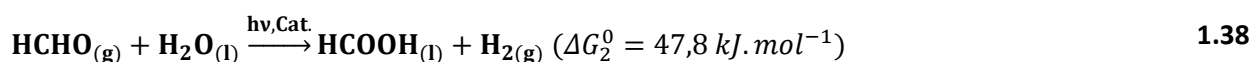
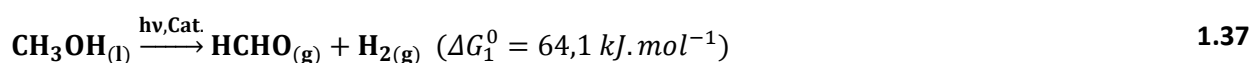
2 Etude des réactions photocatalytiques du méthanol

Suite à l'optimisation du système photocatalytique, une étude des réactions photocatalytiques a été réalisée. Après la détermination de l'énergie d'activation apparente pour le reformage photocatalytique du méthanol, une étude cinétique sur les réactions de reformage et de déshydrogénation du méthanol a été réalisée. L'activité photocatalytique de deux photocatalyseurs a été comparée à partir des constantes cinétiques apparentes de chaque

étape de la réaction de reformage photocatalytique du méthanol. Finalement, la composition de la phase gaz a été déterminée en fonction des conditions photocatalytiques utilisées.

2.1 Energie d'activation : reformage photocatalytique du méthanol

En absence d'eau, la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol a lieu (Eq. 1.37). Cette dernière aboutit à la formation de formaldéhyde et d'hydrogène. En présence d'eau, c'est la réaction de reformage photocatalytique du méthanol qui se fait en trois étapes successives (Eq. 1.37 à 1.39), aboutissant à la formation d'hydrogène et de dioxyde de carbone (Eq. 1.40)^{175,183,188,202}.



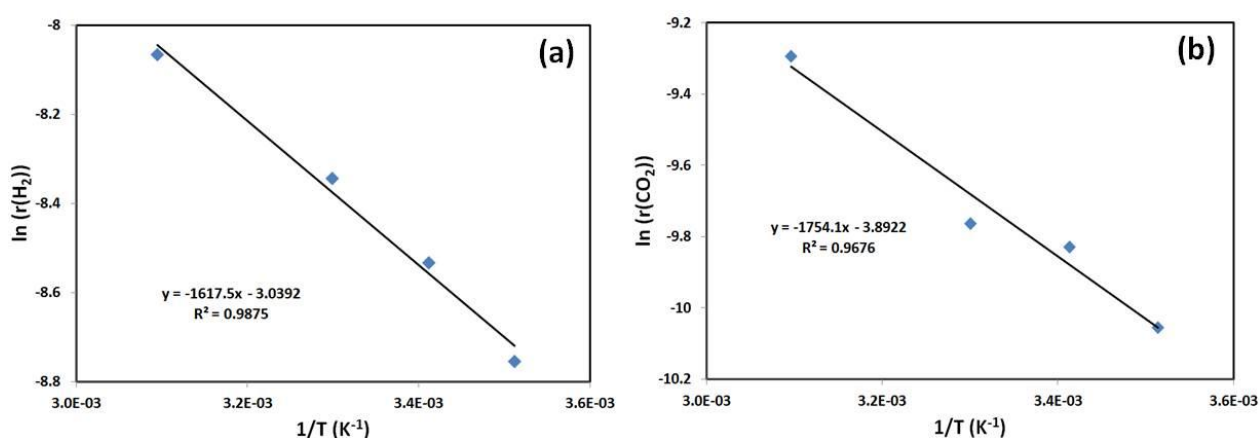
Les enthalpies libres de réaction sont positives à 20°C, que se soit pour la réaction de déshydrogénation (Eq. 1.37) ou de reformage (Eq. 1.40) photocatalytique du méthanol. Si à 20°C, l'équilibre thermodynamique n'est pas favorable à la formation d'hydrogène et de dioxyde de carbone, l'activation du photocatalyseur par les photons permet à ces réactions de se réaliser.

L'influence de la température a été étudiée sur la réaction de reformage photocatalytique du méthanol (0,4 % volumique de méthanol dans l'eau). Le support TiO₂ est le P25, tandis que le platine est déposé par photodépôt à 1,0 pds. % en début de réaction. Le photoréacteur est maintenu aux différentes températures étudiées. Le Tableau 4.1 récapitule l'ensemble des vitesses de production en H₂ et CO₂ à l'état stationnaire en fonction de la température de la réaction.

Tableau 4.1 : Vitesse de production en H₂ et CO₂ à l'état stationnaire en fonction de la température, pour le reformage photocatalytique du méthanol à 0,4 vol. %

Température (K)	Vitesse de production en H ₂ ($\mu\text{mol.h}^{-1}$)	Vitesse de production en CO ₂ ($\mu\text{mol.h}^{-1}$)
285	158	43
293	197	54
303	238	58
323	314	92

Lorsque la température augmente, les vitesses de production en hydrogène et en dioxyde de carbone augmentent également. Comme précisée dans la littérature, en photocatalyse, la vitesse de la réaction est proportionnelle au taux de recouvrement « θ » (Eq. 1.22), via la constante cinétique apparente « k », qui suit une loi d'Arrhenius (Eq. 1.23). Il est donc possible, en supposant le taux de recouvrement constant sur l'intervalle de température étudié, en traçant $\ln(r(\text{H}_2))$ et $\ln(r(\text{CO}_2))$ en fonction de $1/T$ de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction (Figure 4.6).



**Figure 4.6 : Détermination de l'énergie d'activation apparente, pour H₂ (a) et CO₂ (b)
(0,4 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)**

Les énergies d'activation apparentes pour la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone sont équivalentes, $13,4 \pm 0,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $14,6 \pm 0,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivement. Ces énergies d'activation sont faibles. En effet, J.M. Herrmann^{114,125} a identifié que les énergies d'activation pour la plupart des réactions photocatalytiques demeurent de l'ordre de quelques kJ.mol^{-1} dû fait de l'activation par le flux de photons.

L'énergie d'activation apparente reste constante entre 10 °C et 50 °C. Ainsi, l'adsorption des réactifs et la désorption des produits ne semblent pas réduire l'activité photocatalytique sur

cet intervalle de température. L'élévation de température semble augmenter les vitesses de production des produits. La température d'ébullition du méthanol (65°C) limite toutefois la température maximale utilisable pour la réaction photocatalytique en phase liquide.

2.2 Etude cinétique et chimique sur le méthanol

2.2.1 Mécanisme cinétique

L'influence de la concentration en méthanol sur la vitesse de production en hydrogène a été suivie. Le catalyseur commercial P25, avec photodépôt de 1,0 pds. % de platine est utilisé comme photocatalyseur. La Figure 4.7 représente la vitesse moyenne de production en hydrogène obtenue pour différentes concentrations en méthanol, allant de 0 vol. % en méthanol à 100 vol. % méthanol (24,7 mol.L⁻¹).

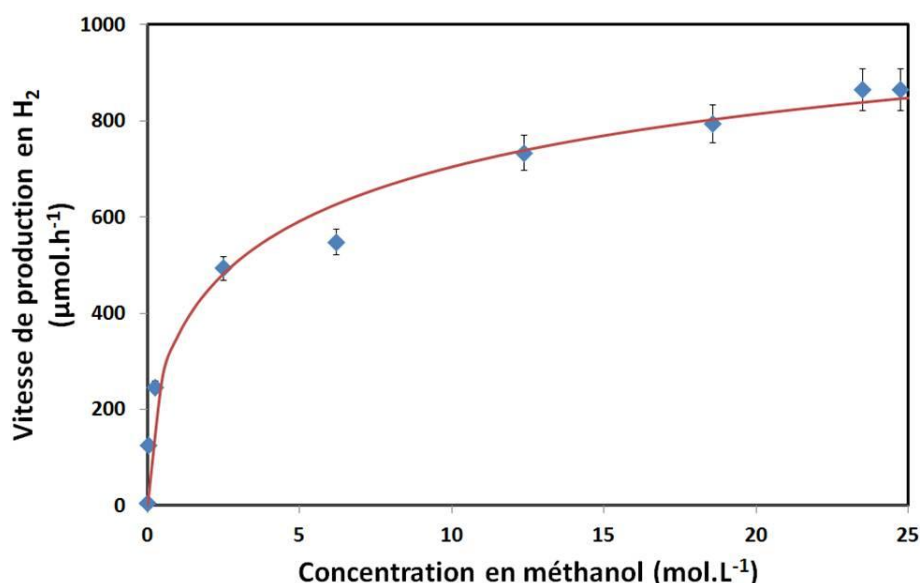


Figure 4.7 : Vitesse de production en hydrogène en fonction de la concentration initiale en méthanol (1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

La vitesse de production en hydrogène augmente pour de faibles concentrations en méthanol ($\leq 5,0$ mol.L⁻¹), puis la vitesse de production en hydrogène semble devenir constante. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de P. Pichat *et al.*¹⁸³ qui ont identifié le même comportement autour de 5,0 mol.L⁻¹, également en phase liquide. Les vitesses de production en hydrogène obtenues sont de 734 ± 37 μmol.h⁻¹ et 865 ± 44 μmol.h⁻¹, pour des concentrations en méthanol de 12,4 mol.L⁻¹ (50 vol. % en méthanol) et 24,7 mol.L⁻¹ (100 vol. % en méthanol) respectivement.

Production d'hydrogène par photocatalyse

Comme décrit précédemment, en photocatalyse, la vitesse de la réaction est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) des espèces en présence. Si la formation de produits adsorbés à la surface du catalyseur est négligée, L'Eq. 1.22 s'écrit :

$$r(\text{H}_2) = k \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad 4.2$$

Avec $\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ = Taux de recouvrement en méthanol

$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ = Taux de recouvrement en eau

La vitesse de production en hydrogène est donc dépendante du taux de recouvrement du méthanol et donc de sa concentration. Ainsi, aux concentrations en méthanol $\geq 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse de production en hydrogène évolue peu, ce qui signifie que le taux de recouvrement du méthanol est proche de 1, révélant une cinétique d'ordre apparent 0 par rapport au méthanol. Aux concentrations en méthanol $\leq 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse de production en hydrogène évolue proportionnellement à la concentration en méthanol révélant une cinétique d'ordre apparent différent de 0.

2.2.2 Comparaison cinétique entre deux photocatalyseurs : P25 et O39

La différence d'activité photocatalytique entre deux photocatalyseurs a été comparée. Le Tableau 4.2 reporte les principales caractéristiques des deux photocatalyseurs étudiés.

Tableau 4.2 : caractéristiques des photocatalyseurs P25 et O39

Catalyseur	Fraction massique (%)			Taille des cristallites (nm)			S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
	Anatase	Rutile	Brookite	Anatase	Rutile	Brookite	
P25	86	14	-	26	53	-	50
O39	32	27	41	12	80	11	96

Si le catalyseur commercial P25 est biphasique, constitué des phases anatase et rutile, le catalyseur O39 qui est préparé par voie hydrothermale (pH=1,5, K/Ti=2, T=180°C et t=48h) est triphasique et possède une surface spécifique plus importante que le P25.

Pour ce faire, la réaction de reformage du méthanol à 0,4 vol.% (98,9 mmol.L⁻¹) a été utilisée. Le platine est déposé au cours des expériences par phototodépôt à 1,0 pds. %. Les espèces présentes en phase gaz et en phase liquide ont été déterminées. Les constantes cinétiques apparentes k_1 , k_2 et k_3 correspondant aux étapes des Eq. 1.37, 1.38 et 1.39 respectivement ont été évaluées et comparées pour chaque photocatalyseur.

La concentration en méthanol en phase liquide a été suivie en fonction du temps à partir de la pression partielle de méthanol en phase gaz et de la loi de Raoult (cf : chapitre 2, 4.3.1). Le flux d'argon utilisé en continu au cours de l'expérience entraîne une partie du méthanol présent hors du système sans que ce dernier ne réagisse. Aussi, la quantité initiale de méthanol ($n_{\text{CH}_3\text{OH}(0)}$ en mol) a été corrigée de la partie du méthanol « strippée » ($n_{\text{CH}_3\text{OH}(s)}$ en mol), en suivant la relation donnée par l'Eq. 4.3 .

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}(0)} = n_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{Tot.})} - n_{\text{CH}_3\text{OH}(s)} \quad 4.3$$

Avec $n_{\text{MeOH}(\text{Tot.})}$: Quantité de méthanol totale initiale (mol)

Comme décrit précédemment, à la concentration de méthanol utilisée (98 mmol.L^{-1}), l'ordre cinétique apparent de la réaction est différent de 0. Un ordre apparent de 1 a été déterminé pour cette étape. Aussi, à volume constant (V en L, soit 50 mL), la vitesse de la réaction (r en mol.min^{-1}) évolue proportionnellement à la concentration en méthanol ($[\text{CH}_3\text{OH}]$ en mol.L^{-1}) d'après l'Eq. 4.4.

$$\frac{r}{V} = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \quad 4.4$$

Ainsi :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} = -k_1 \cdot dt \quad 4.5$$

Soit :

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{OH}]_0 e^{-k_1 \cdot t} \quad 4.6$$

Avec k_1 = constante cinétique apparente de l'étape 1, Eq. 1.37 (min^{-1})

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ = concentration initiale en méthanol (mol.L^{-1})

La Figure 4.8 représente les droites obtenues pour la détermination de la constante cinétique apparente k_1 . Les constantes cinétiques apparentes k_1 déterminées sont ainsi de $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ et de $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour le P25 et l'O39 respectivement. Le catalyseur P25 consomme donc le méthanol deux fois plus rapidement que le catalyseur O39.

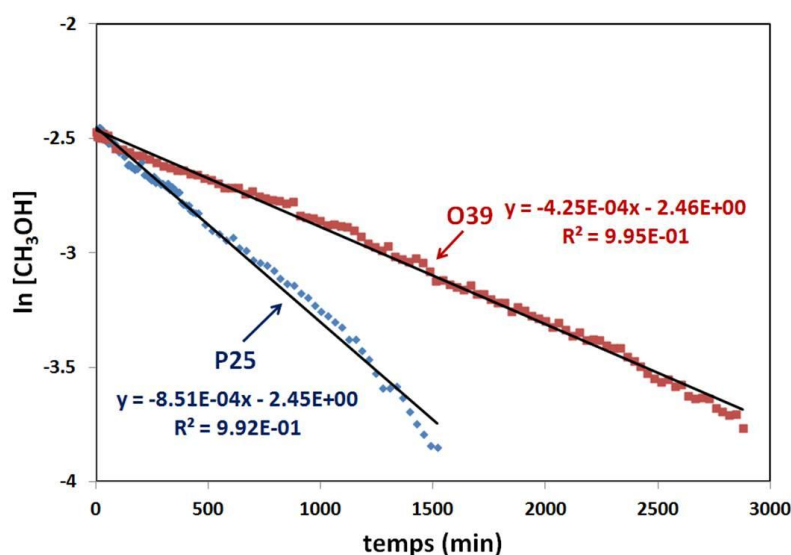


Figure 4.8 : Détermination de la constante apparente k_1 pour le P25 (a) et l'O39 (b)
(0,4 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

La Figure 4.9 reporte les principaux produits identifiés en phase gaz par μ -GC pour les deux photocatalyseurs, en fonction de la durée de l'expérience. Outre l'hydrogène, seule la présence de CO₂ a été identifiée par microchromatographie en phase gaz. Les vitesses de production en H₂ et en CO₂ sont presque quatre fois supérieures pour le catalyseur P25 que pour l'O39. Toutefois, la vitesse de consommation du méthanol par le P25 est 2 fois supérieures à celle de l'O39 (Figure 4.8).

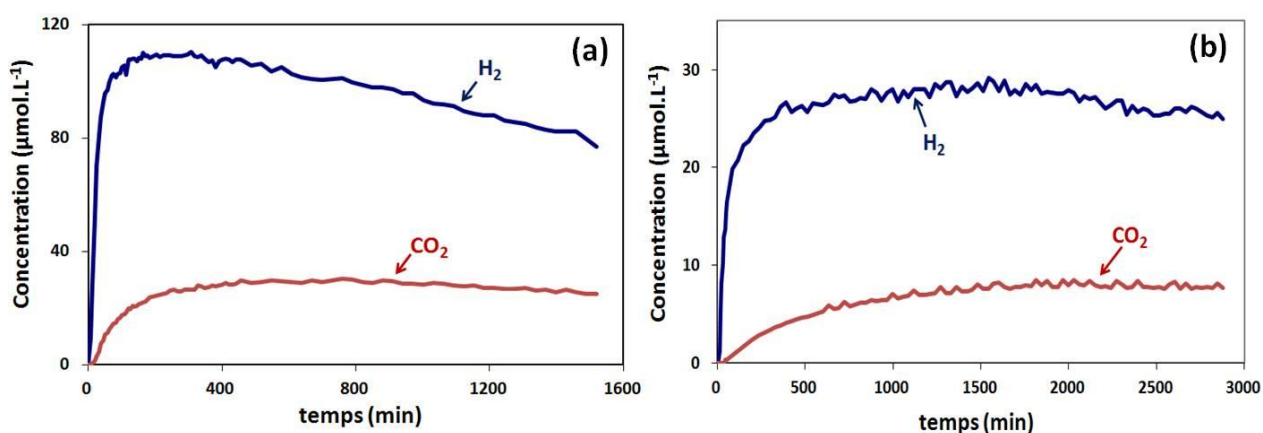


Figure 4.9 : Concentration en H₂ et en CO₂ en fonction du temps pour les photocatalyseurs P25 (a) et O39 (b) (0,4 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

Les concentrations en hydrogène n'atteignent un état stationnaire qu'après 100 min dans le cas du P25 et 400 min pour le catalyseur O39. La vitesse de production en hydrogène pour le P25 semble diminuer au-delà de 400 min. Dans le cas du CO_2 , le régime stationnaire met plus de temps pour s'établir (300 min pour le P25 et 1300 min pour l'O39). Cela est principalement dû au fait que le mécanisme réactionnel procède en trois étapes successives (Eq. 1.37, 1.38 et 1.39). Si une molécule d'hydrogène est formée à chacune des étapes du mécanisme, seule la troisième étape du mécanisme aboutit à la formation du dioxyde de carbone (Eq. 1.39).

Le taux de conversion du méthanol (X_{MeOH}) est défini par l'Eq. 4.7.

$$X_{\text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}}(0) - n_{\text{MeOH}}(t)}{n_{\text{MeOH}}(0)} \quad 4.7$$

Avec $n_{\text{MeOH}}(t)$: Quantité de méthanol au temps « t » (mol)

La Figure 4.10 montre l'évolution du ratio des vitesses de production des produits en fonction du temps et du taux de conversion du méthanol pour les deux photocatalyseurs.

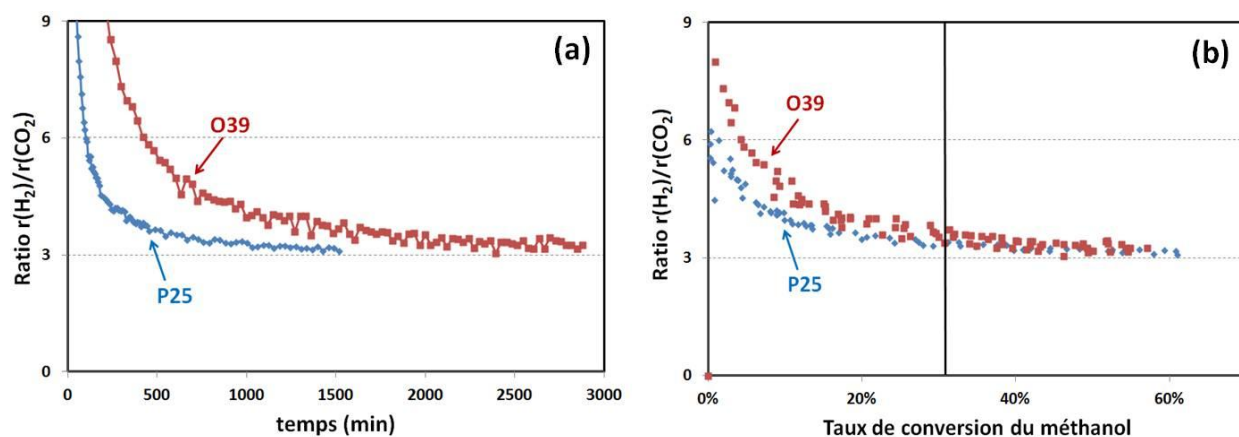


Figure 4.10 : Ratio des vitesses de production $r(\text{H}_2)/r(\text{CO}_2)$ en fonction du temps (a) et du taux de conversion du méthanol (b) (0,4 vol. % méthanol, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ en TiO_2 , 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

Il faut plus de 1000 min au P25 et plus de 2000 min au catalyseur O39 pour que le ratio des vitesses de production de l'hydrogène et du dioxyde de carbone corresponde au rapport stœchiométrique de 3 (Eq. 1.40). Plus l'activité photocatalytique du photocatalyseur est importante, plus le ratio de 3 est atteint rapidement. Indépendamment du temps, le ratio égal à 3 ne semble s'établir qu'après avoir atteint un taux de conversion du méthanol supérieur à 30 %. La Figure 4.11 reporte les différents ratios des vitesses obtenus en fonction du temps pour

différentes concentrations initiales en méthanol (100 vol.%, 50 vol.%, 5 vol.% et 0,5 vol.%) sur le P25.

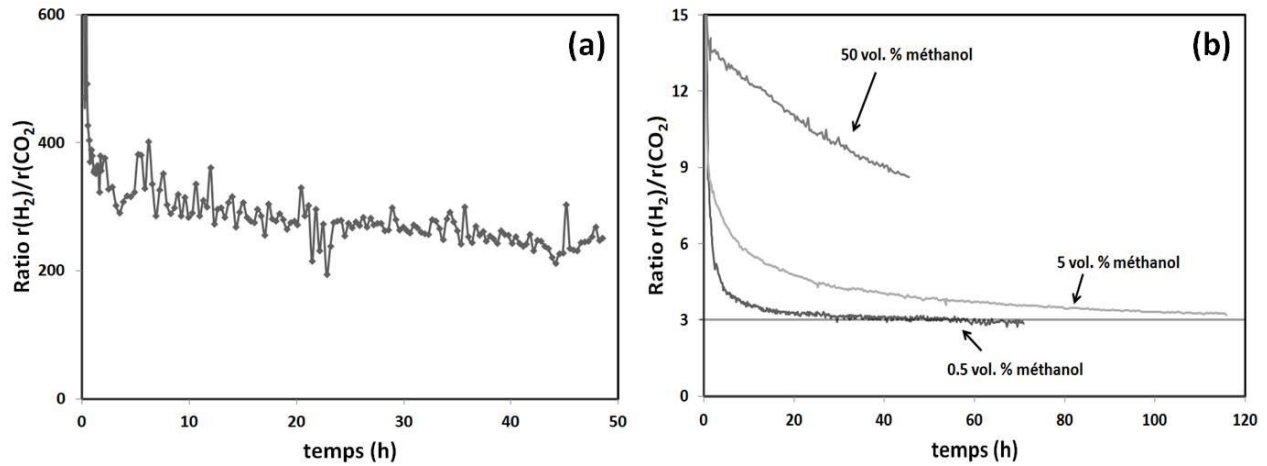


Figure 4.11 : Ratio $r(\text{H}_2)/r(\text{CO}_2)$ en fonction du temps pour la déshydrogénation à 100 vol.% en méthanol (a) et le reformage à 50, 5 et 0,5 vol. % (b) photocatalytique du méthanol, P25 à 1,0 % en Pt

Le ratio $r(\text{H}_2)/r(\text{CO}_2)$ est très élevé (> 200) pour la déshydrogénation du méthanol (Figure 4.11 (a)). Cette réaction aboutit à la formation d'hydrogène et de formaldéhyde. Aussi, les traces de CO_2 proviennent certainement de réactions avec les hydroxydes de surfaces du TiO_2 ou les molécules d'eau éventuellement adsorbées. Dans le cas du reformage (Figure 4.11 (b)), il faut plus de 25 h pour atteindre le ratio de 3 à une concentration de 0,5 vol.% contre plus de 100 h à 5,0 vol.% et bien plus de temps pour des concentrations plus importantes (50,0 vol.%). Ainsi, plus la concentration initiale en méthanol est importante, plus il faut de temps pour atteindre le ratio stœchiométrique de 3 sur les vitesses de production des produits.

La vitesse à laquelle s'établit le ratio stœchiométrique de 3 entre les vitesses de production en hydrogène et en dioxyde de carbone dépend de deux paramètres, l'activité photocatalytique du catalyseur et la concentration initiale de méthanol. L'évolution de ce ratio montre qu'il existe une évolution de la composition de la phase gaz au cours de la réaction photocatalytique, ce qui peut affecter les performances de la PEMFC lors d'utilisations sur de longues durées.

Les taux de conversion en hydrogène (X_{H_2}) et en dioxyde de carbone (X_{CO_2}) sont donnés par l'Eq. 4.8 et l'Eq. 4.9.

$$X_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2(t)}}{3 \times n_{\text{MeOH}(0)}} \quad 4.8$$

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}(t)}{n_{MeOH(0)}}$$

4.9

Avec $n_{H_2}(t)$: Quantité d'hydrogène produit au temps « t » (mol)

$n_{CO_2}(t)$: Quantité de dioxyde de carbone produit au temps « t » (mol)

La Figure 4.12 reporte les taux de conversion en produits obtenus en fonction du taux de conversion du méthanol pour chacun des photocatalyseurs. La bissectrice sur chaque graphe représente le cas idéal où tout le méthanol consommé est converti en produit.

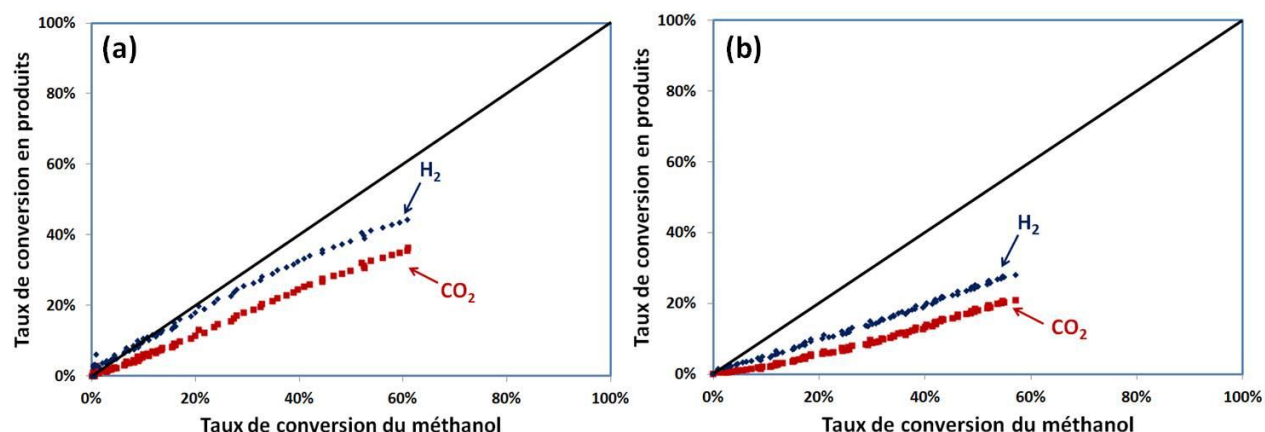


Figure 4.12 : Taux de conversion en produits en fonction du taux de conversion du méthanol pour le P25 (a) et l'O39 (b) (0,4 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

Quel que soit le catalyseur, il existe un écart qui augmente avec le taux de conversion du méthanol, entre le taux de conversion pour les deux produits et la bissectrice. Cet écart est plus important pour le CO₂ que pour l'H₂ pour les deux photocatalyseurs. Le P25 qui présente une meilleure activité photocatalytique que l'O39, présente également des taux de conversion plus proches du cas idéal. Le méthanol consommé n'est donc pas entièrement converti en hydrogène et en dioxyde de carbone.

Le principal facteur susceptible d'affecter ce résultat provient du type de système photocatalytique utilisé. En effet, le réacteur photocatalytique est constamment balayé par un gaz vecteur (Ar). Ce gaz vecteur est responsable de l'élimination d'une partie du méthanol par entraînement dans la phase gaz. Toutefois, cette partie du méthanol éliminée, est prise en compte dans le calcul du taux de conversion du méthanol (Eq. 4.3). Tout comme pour le méthanol, une partie du formaldéhyde formé à l'issue de la première étape du mécanisme réactionnel (Eq. 1.37), peut également être entraînée par ce gaz vecteur. D'autant que la

pression de vapeur saturante du formaldéhyde est de 440 kPa à 20°C. La présence d'aldéhydes ou de cétones a été mise en évidence par bullage du gaz d'entraînement dans une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). En effet, en présence d'aldéhydes ou de cétones la 2,4-DNPH réagit pour former un précipité jaune de 2,4-dinitrophénylhydrazone. La formation de ce précipité dans le bulleur a été observée au cours des expériences, confirmant qu'une partie du formaldéhyde est entraînée par le gaz vecteur.

Les réactions étant plus lentes sur le photocatalyseur O39 que sur le P25, ce phénomène d'entraînement des produits intermédiaires est d'autant plus marqué pour le photocatalyseur O39, amplifiant pour partie l'écart observé.

Outre les produits présents en phase gaz, de nombreux sous-produits ont été identifiés dans la phase liquide, comme illustré par la Figure 4.13.

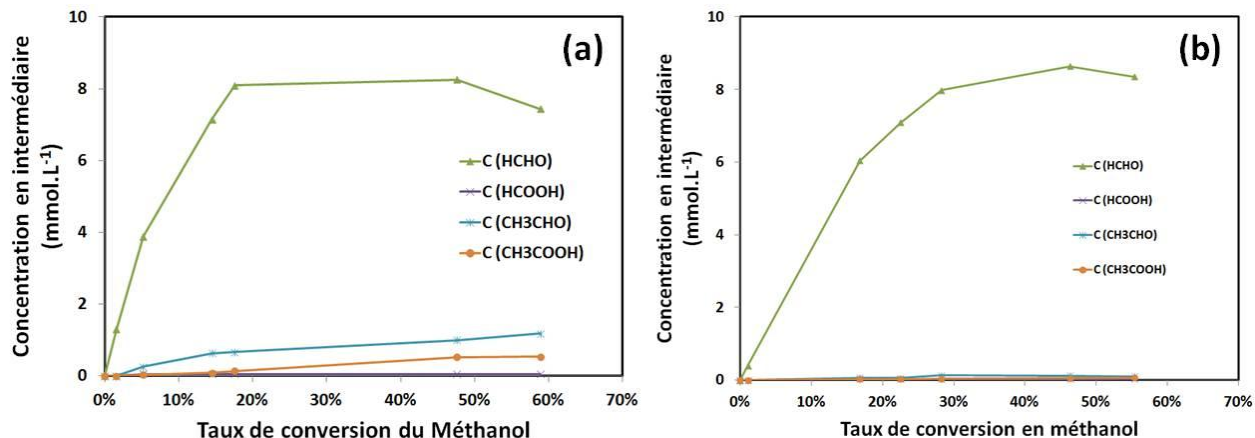


Figure 4.13 : Identification des composés dans la phase liquide pour le P25 (a) et l'O39 (b)
(0,4 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

Le formaldéhyde demeure le principal sous-produit identifié dans la phase liquide atteignant des concentrations de l'ordre de 9,0 mmol.L⁻¹ pour des taux de conversion en méthanol de 20-30 %. Toutefois ce n'est pas le seul composé qui a été identifié dans la phase liquide. Ainsi, l'acide formique (HCOOH) a également été mis en évidence, de même que la présence d'acétaldéhyde (CH₃CHO) et de l'acide acétique (CH₃COOH), bien que ces derniers restent à des concentrations bien inférieures au formaldéhyde (< 1,0 mmol.L⁻¹).

Il est possible de déterminer les valeurs des constantes cinétiques apparentes k_2 et k_3 , d'après l'hypothèse que tout comme la première étape, il s'agit de réaction d'ordre apparent 1. Ainsi, la constante cinétique apparente k_3 correspondant à la dernière étape du mécanisme

réactionnel (Eq. 1.39), peut être déterminée à partir de la vitesse de production en CO_2 ($r(\text{CO}_2)$ en mol.min^{-1}) et de la concentration d'acide formique ($[\text{HCOOH}]$ en mol.L^{-1}).

$$r(\text{CO}_2) = k_3 \times [\text{HCOOH}] \quad 4.10$$

Avec k_3 = constante cinétique apparente de l'étape 3, Eq. 1.39 (L.min^{-1})

La Figure 4.14 représente la vitesse de production en CO_2 en fonction de la concentration d'acide formique en présence.

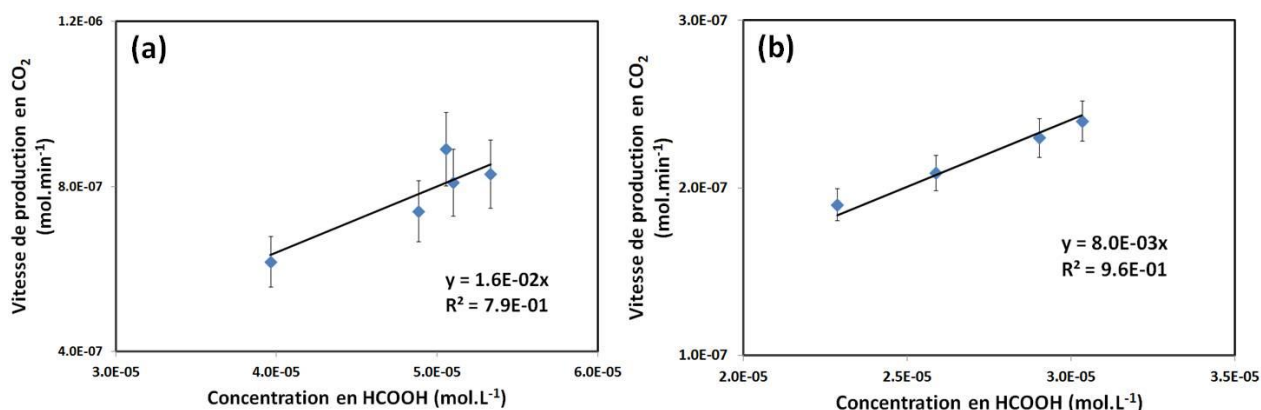


Figure 4.14 : vitesse de production en CO_2 en fonction de la concentration en acide formique, pour le P25 (a) et l'O39 (b) (0,4 vol. % méthanol, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ en TiO_2 , 1,0 pds. % en Pt, photodépôt)

Les constantes cinétiques apparentes k_3 obtenues sont de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ L.min}^{-1}$ et $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ L.min}^{-1}$ pour le P25 et l'O39 respectivement. Comme précédemment, la réaction est deux fois plus rapide pour le P25 que l'O39.

La constante cinétique apparente k_2 est déterminée à partir de k_3 . La constante cinétique apparente k_2 prend en compte la concentration en eau qui peut être considérée constante, cette dernière étant en large excès dans nos conditions. En effet, lorsque l'équilibre est atteint à la concentration maximale en formaldéhyde (Figure 4.15), la vitesse de formation des produits est égale à la vitesse de consommation de ces derniers. Ainsi, la vitesse de consommation du formaldéhyde est égale à la vitesse de formation de l'acide formique selon la relation donnée par l'Eq. 4.11.

$$\frac{d[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}{dt} = k_2[\text{HCHO}]_{\text{eq}} - k_3[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = 0 \quad 4.11$$

Avec k_2 = constante cinétique apparente de l'étape 2, Eq. 1.38 (L.min^{-1})

Donc :

$$k_2[\text{HCHO}]_{\text{eq}} = k_3[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}$$

4.12

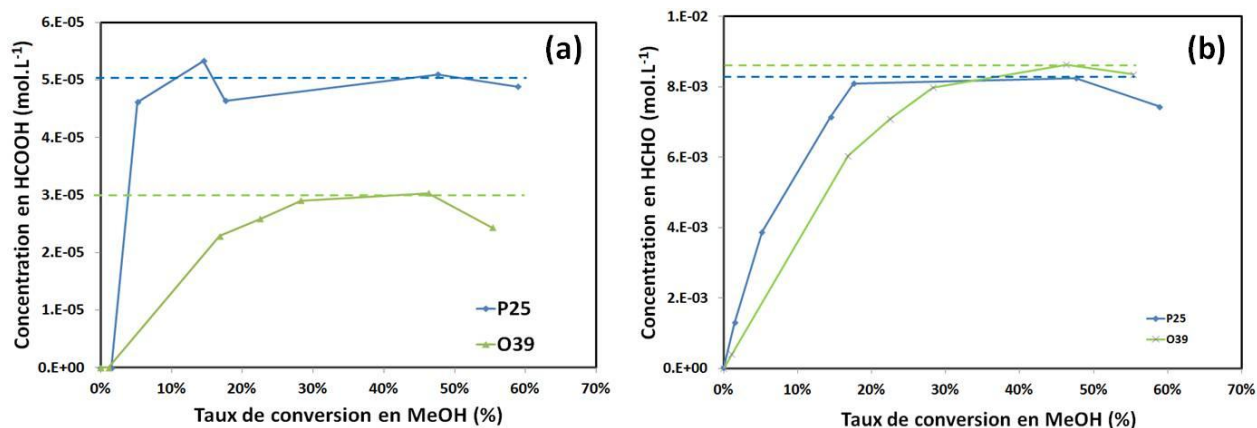


Figure 4.15 : Concentration d'équilibre pour l'acide formique (a) et le formaldéhyde (b)

Les concentrations d'équilibre sont atteintes pour un taux de conversion en méthanol égal à 40 % (Figure 4.15). Dans le cas du formaldéhyde les concentrations d'équilibre pour le P25 et l'O39 sont équivalentes, de l'ordre de $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 4.15 (b)). Les constantes cinétiques apparentes k_2 sont alors calculées à $8,9 \cdot 10^{-5} \text{ L.min}^{-1}$ et $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ L.min}^{-1}$ pour le P25 et l'O39 respectivement. L'ensemble des constantes apparentes et leurs rapports entre celles du P25 et de l'O39 sont reportés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Résumé des constantes cinétiques apparentes

	$k_1 (\cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1})$	$k_2 (\cdot 10^{-5} \text{ L.min}^{-1})$	$k_3 (\cdot 10^{-3} \text{ L.min}^{-1})$
P25	8,5	8,9	16
O39	4,3	2,7	8
Rapport $\frac{k_{P25}}{k_{O39}}$	2,0	3,3	2,0

Le rapport des constantes cinétiques apparentes est plus important pour k_2 (3,3) que pour k_1 et k_3 (2). Il semblerait donc que la seconde étape du mécanisme réactionnel qui concerne la réaction du formaldéhyde avec l'eau (Eq. 1.38) soit d'avantage responsable de la différence d'activité photocatalytique entre les deux photocatalyseurs que les étapes 1 et 3. Comme identifiée précédemment, une partie du formaldéhyde est éliminé du système par entrainement via le gaz vecteur. Ce phénomène semble dépendant de l'activité photocatalytique du catalyseur. Aussi, plus la réaction consommant le formaldéhyde est lente, plus ce dernier à le temps de diffuser dans la phase gaz et d'être éliminé sans réagir.

Tant que le ratio de 3 entre les vitesses de production d'hydrogène et de dioxyde de carbone n'est pas atteint la composition de la phase gaz, notamment en hydrogène, est

susceptible d'évoluer et d'affecter les performances de la pile à combustible sur de longues durées d'utilisation. Le système de balayage d'argon est responsable de pertes en méthanol et en aldéhyde au cours des réactions. Ce phénomène a tendance à amplifier les différences d'activité photocatalytique observées entre les photocatalyseurs. Finalement, l'hydrogène produit par photocatalyse n'est pas pur, il peut contenir du dioxyde de carbone, du méthanol et des aldéhydes.

2.3 Composition du gaz photocatalytique

Le futur couplage avec la pile à combustible exige de connaître les espèces qui sont susceptibles de se trouver en phase gaz, avec l'hydrogène produit par photocatalyse, afin de parer à tout éventuel empoisonnement ou dégradation de l'assemblage membranaire de la pile. L'hydrogène étant produit à partir de composés volatils, une partie de ces derniers peut se trouver en phase gazeuse. Le Tableau 4.4 reporte la composition de la phase gaz en fonction de la réaction photocatalytique utilisée pour produire l'hydrogène à partir du méthanol et de l'éthanol.

Tableau 4.4 : composition estimée de la phase gaz à 20°C et à l'équilibre, pour les différentes réactions photocatalytiques du méthanol et de l'éthanol

Réaction photocatalytique	Fraction molaire (%)			
	H ₂	CO ₂	Aldéhydes	Alcools
Déshydrogénation de l'éthanol	47,1	Traces	47,1	5,8
Déshydrogénation du méthanol	43,9	Traces	43,9	12,2
Reformage du méthanol (50 vol.%)	70,4	23,4	Traces	6,2

La composition molaire du gaz produit par photocatalyse a été estimée à partir de la pression de vapeur saturante à 20°C des différents composés et de la loi de Raoult. L'hydrogène produit par photocatalyse n'est pas pur. Les espèces en présence sont fortement dépendantes de la réaction photocatalytique utilisée et représentent des quantités non négligeables. L'hydrogène le plus pur ($\approx 70\%$) est obtenu via le reformage photocatalytique du méthanol à 50 vol.%, tandis que la teneur molaire en hydrogène des réactions de déshydrogénation atteint à peu près 45 %. Les alcools sont également présents dans la phase gazeuse à des teneurs molaires variant entre 5 % et 13 % en fonction des conditions d'utilisations.

En définitive, si les réactions de déshydrogénation de l'éthanol et du méthanol permettent d'obtenir les meilleures vitesses de production en hydrogène, la qualité de l'hydrogène produit est altérée par de grandes quantités d'aldéhydes. Le reformage photocatalytique du méthanol présente quant à lui une pureté plus importante de l'hydrogène produit, mais une vitesse de production plus faible.

L'hydrogène produit n'est donc pas pur, ce dernier est susceptible de contenir du CO_2 , du méthanol ou encore des aldéhydes en fonction des conditions photocatalytiques utilisées pour sa production. Toutefois aucun gaz susceptible de présenter un empoisonnement irréversible de la pile à combustible tel que le monoxyde de carbone n'a été détecté, contrairement à Z. Zou. *et al.*²⁰³ qui ont identifié la présence de CO, à $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (14,0 vol.%) en méthanol avec un catalyseur Pt/TiO₂, (P25 à 0,1 pds. % en Pt) et un système d'analyse de gaz similaire (μ -GC avec détecteur TCD).

3 Evolution en fonction du flux de photons

La vitesse de production en hydrogène est directement proportionnelle au flux de photons reçu par le photoréacteur. Les photocatalyseurs utilisés (TiO₂) peuvent être constitués de différentes phases cristallographiques qui possèdent des largeurs de bandes interdites différentes. Des filtres et des atténuateurs ont été utilisés pour sélectionner la gamme efficace de longueurs d'onde pour les photocatalyseurs et le rendement quantique de la réaction de déshydrogénation du méthanol.

3.1 Filtres optiques utilisés

Les filtres permettent de sélectionner une gamme de longueur d'onde de travail, comme c'est par exemple le cas pour le filtre A et B (Figure 4.16).

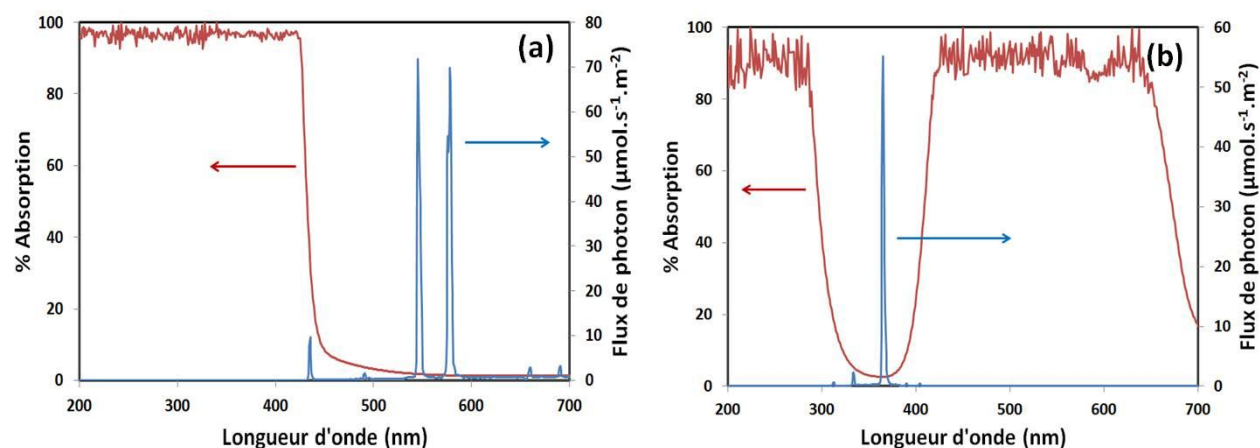


Figure 4.16 : Spectre d'irradiation de la lampe HPK à travers le filtre A (a) et le filtre B (b)

Le filtre A permet ainsi de sélectionner la partie visible du spectre de la lampe ($\lambda > 420 \text{ nm}$), tandis que le filtre B permet de sélectionner la longueur d'onde à 365 nm dans les UVA. Des atténuateurs (C, D et E) vont juste diminuer l'intensité lumineuse de la lampe sur l'ensemble du spectre émis (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Résumé des filtres utilisés

Filtre	Flux de photons ($\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)						% Transmission				
	Sans	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
300-400nm	263	0	185	123	34	20	0,0	70	47	13	8
400-420nm	119	0	0	57	16	9	0,0	0	48	14	8
420-1100nm	1170	798	0	584	167	97	68	0	50	14	8

3.2 Activité photocatalytique en fonction des longueurs d'onde

L'activité photocatalytique dans les parties visibles et UV du rayonnement de la lampe a été étudiée en suivant la réaction de reformage photocatalytique du méthanol (50 vol. %), à partir d'un dioxyde de titane triphasique (O39) à 0,4 pds. % en platine déposé par imprégnation à échange d'ions. La **Figure 4.17** reporte l'évolution des vitesses de production d'hydrogène lors de l'utilisation des filtres A et B.

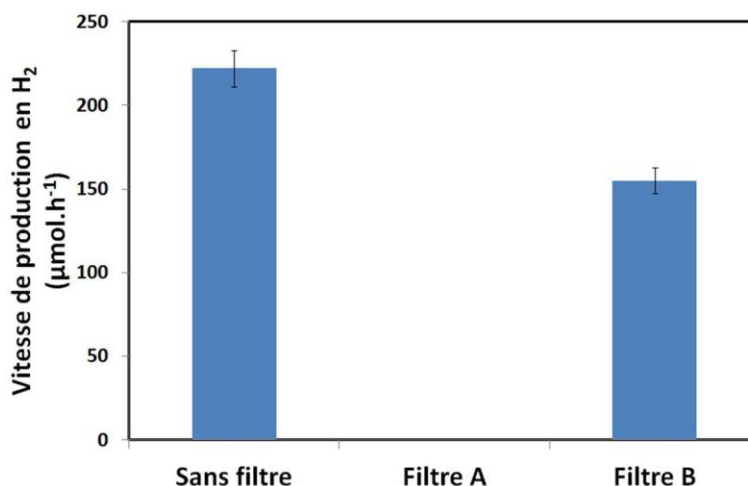


Figure 4.17 : Vitesse de production d'hydrogène en fonction du filtre utilisé (50 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en O39, 0,4 pds. % en Pt, imprégnation à échange d'ions)

La vitesse de production en hydrogène est de 222 μmol.h⁻¹ sans filtre et de 0 μmol.h⁻¹ lors de l'utilisation du filtre A, montrant ainsi qu'il n'y a pas d'activité dans le visible. Ceci est vrai pour l'ensemble des photocatalyseurs étudiés dans ce travail. La vitesse de production en hydrogène est de 155 μmol.h⁻¹ lors de l'utilisation du filtre B. Soit une diminution de 69,8 % correspondant au taux de transmission du filtre B (70 %).

La largeur de bande interdite de la phase rutile est de 3,0 eV, ce qui permet à ce type de phase d'absorber les photons possédant des longueurs d'ondes inférieures à 413 nm. La raie centrée à 404,6 nm de la lampe HPK peut donc affecter le nombre de photons efficaces reçu par le photocatalyseur. Le Tableau 4.6 reporte les différences obtenues sur la vitesse de production en hydrogène avec et sans filtre B de plusieurs photocatalyseurs, constitués uniquement de la phase rutile, ainsi que du P25, qui est constitué de 80% d'anatase et 20% de rutile. Le filtre B assure un taux de transmission de 70 % entre 300 et 400 nm, contre 48 % entre 300 et 420 nm, du fait de l'absorption de la raie centrée à 404,6 nm.

Tableau 4.6 : Détermination de la différence d'activité photocatalytique lors de l'utilisation du filtre B pour des catalyseurs Pt/TiO₂ constitués de la phase rutile et le P25

Vitesse de production H ₂ (μmol.h ⁻¹)	i	j	k	P25
Sans filtre	226	177	256	540
Avec filtre B	161	121	183	352
% Différence	71,3	68,4	71,6	65,2

Les vitesses de production à l'état stationnaire en hydrogène obtenues avec le filtre B correspondent entre 65 % et 72 % de la vitesse de production à l'état stationnaire sans filtre.

Cette différence est en bon accord avec le taux de transmission du flux de photons mesuré par l'emploi du filtre B sur l'intervalle de longueur d'onde compris entre 300 nm et 400 nm. Les photocatalyseurs ne semblent donc pas, ou très peu, absorber les photons émis à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm.

Ainsi, les photons efficaces sont principalement issus de la raie centrée à 365 nm de la lampe HPK. Le flux de photons utilisé pour le calcul des rendements quantiques sera par conséquent celui de l'intervalle compris entre 300 nm et 400 nm

3.3 Détermination du rendement quantique : déshydrogénation du méthanol

Le rendement quantique d'une réaction photocatalytique correspond au rapport entre la vitesse d'une réaction et le flux photonique. Les photons efficaces sont les photons qui présentent une énergie supérieure à la largeur de bande interdite du semiconducteur. Dans le cas de la déshydrogénation photocatalytique du méthanol le mécanisme supposé par P. Pichat *et al.*¹⁸³ et J.-M. Herrmann¹⁸⁴ utilise un photon pour générer une molécule d'hydrogène (et de formaldéhyde), le rendement quantique est donc défini par l'Eq. 4.13.

$$\eta_{\text{quantique}} = \frac{r(\text{H}_2)}{\Phi} \quad 4.13$$

Avec $r(\text{H}_2)$: vitesse de production en hydrogène (mol.h^{-1})

Φ : flux de photons efficace (mol.h^{-1})

Ainsi, le flux de photons utilisé a une importance significative sur la vitesse de production en hydrogène. Les atténuateurs C, D et E ont été utilisés au cours de la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol (méthanol pur) à partir du P25, et en réalisant le photodépôt de 0,5 pds. % en platine au cours de la réaction. La Figure 4.18 représente la vitesse de production en hydrogène en fonction du flux de photons reçu par le photoréacteur.

Le rendement quantique obtenu est de 49 % en bon accord avec les travaux de P. Pichat *et al.*¹⁸³ sur la déshydrogénation du méthanol en phase liquide, qui ont obtenu un rendement quantique de 45,0 %. Cela signifie que près d'un photon efficace sur deux, reçu par le photocatalyseur, est utilisé pour produire une molécule d'hydrogène.

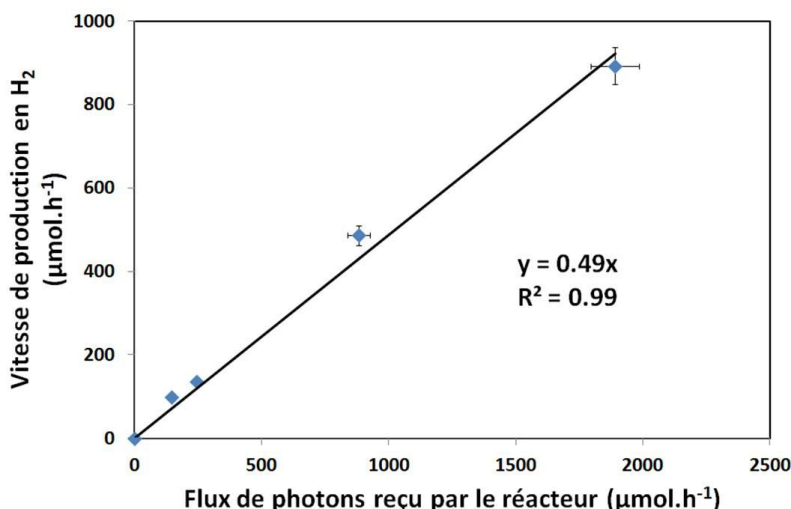


Figure 4.18 : Détermination du rendement quantique pour la déshydrogénation du méthanol

Le flux de photons et la longueur d'onde de ces derniers sont très importants pour l'activité photocatalytique. Si le meilleur rendement quantique obtenu est de 49 %, il n'en demeure pas moins que seuls les photons présents dans le rayonnement UV sont utilisables. Cela est une des limites actuelles de la photocatalyse dans ses nombreuses applications sous irradiation solaire. En effet, la partie UV représente moins de 8 % du rayonnement solaire total.

4 Choix de la méthode de dépôt du cocatalyseur (Pt)

Suite à l'optimisation des différents paramètres de la photocatalyse, un intérêt particulier a été porté sur les différentes méthodes de dépôt du cocatalyseur (nanoparticules de platine) et leur impact sur l'activité photocatalytique pour la déshydrogénation du méthanol.

4.1 Impact de la dispersion du platine (support anatase)

Comme identifié précédemment, la méthode de dépôt du platine joue un rôle très important sur la dispersion du platine à la surface du TiO_2 . Cela peut également affecter l'activité photocatalytique. Les méthodes d'imprégnation à échange d'ions, d'imprégnation à humidité naissante et de photodépôt ont été appliquées sur deux supports d'anatase. Le Tableau 4.7 reporte les caractéristiques de ces supports. La charge en platine est de $0,34 \pm 0,03$ pds. % identifiée par analyse chimique.

Tableau 4.7 : caractéristiques des photocatalyseurs utilisés (anatase), pour déterminer l'activité photocatalytique en fonction de la méthode de dépôt du platine

Support	Taille des cristallites (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
c	27	72
d	24	123

La Figure 4.19 représente la vitesse en production d'hydrogène, ainsi que la vitesse ramenée à la quantité de platine, obtenue après l'application de différentes méthodes de dépôt du cocatalyseur sur les catalyseurs d'anatase.

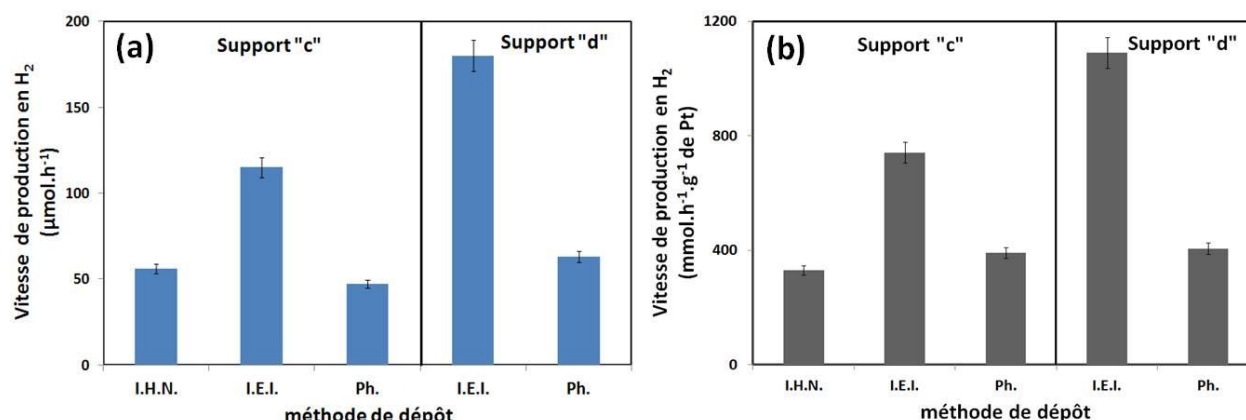


Figure 4.19 : Vitesse de production en hydrogène à l'état stationnaire pour les méthodes d'imprégnation à humidité naissante (I.H.N.), imprégnation à échange d'ions (I.E.I.) et le photodépôt (Ph.) pour les supports A et B (a), et ramenée à la masse de Pt (b), déshydrogénation du méthanol

Pour ces supports d'anatase, la méthode d'imprégnation à échange d'ions présente la meilleure activité photocatalytique, même lorsque cette dernière est ramenée à la teneur effective de platine identifiée par analyse chimique (Figure 4.19 (b)). Les distributions de taille des particules de platine pour les méthodes d'imprégnation à échange d'ions et humidité naissante sur le support « c » ont été identifiées dans le chapitre 3, 3.2.1, Figure 3.24. À teneur de platine équivalente, la méthode d'imprégnation à échange d'ions, pour laquelle le catalyseur « c » présente la meilleure activité photocatalytique (115 contre $56 \mu\text{mol.h}^{-1}$), est celle qui conduit à des particules isotropes de platine plus petites et avec une distribution en taille plus étroite (diamètre moyen de Fèret : 2,1 nm) comparativement à la méthode d'imprégnation à humidité naissante qui présente deux populations de particules isotropes (diamètres moyens de Fèret : 2,7 et 5,2 nm).

Il est également possible de déterminer la fréquence de rotation (TOF : *Turn-Over Frequency*) à partir de la distribution en taille des particules de platine et de la vitesse de

production en hydrogène (Eq. 4.14). Pour cela, il est supposé que la recombinaison des atomes d'hydrogène n'a lieu qu'à la surface des nanoparticules de platine et que par conséquent, seuls les atomes de platine situés à la surface des particules de platine constituent des sites actifs pour la réaction.

$$\text{TOF} = \frac{r(\text{H}_2)}{n_{\text{Pt(s)}}} \quad 4.14$$

Avec $r(\text{H}_2)$: vitesse de production en hydrogène (mol.s^{-1})

$n_{\text{Pt(s)}}$: nombre d'atome de platine à la surface des particules de Pt (mol)

En prenant :

$$n_{\text{Pt(s)}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{M_{\text{Pt}}} \times D_{\text{Pt}} \quad 4.15$$

Avec m_{Pt} : la masse totale de platine présent (g)

M_{Pt} : la masse molaire du platine ($195,09 \text{ g.mol}^{-1}$)

D_{Pt} : la dispersion des atomes de platine, le rapport entre les atomes de surface et le nombre total d'atome de platine (%).

La dispersion des atomes de platine est déterminée à partir de la taille moyenne des particules et de l'arrangement atomique au sein de ces particules. Cette dernière est de l'ordre de 53 % pour les particules ayant une taille moyenne de 2,1 nm tandis qu'elle est de 46 % et 26 % pour celles ayant une taille moyenne de 2,7 et 5,2 nm respectivement. Pour le support « c » et la méthode d'imprégnation à humidité naissante, la proportion des particules possédant une dispersion de 46 % a été identifiée à 56 % contre 44 % pour les particules présentant une dispersion de 26 %, par intégration des surfaces des gaussiennes de chaque population (annexe II). La dispersion moyenne des particules pour ce catalyseur est donc de 37 %. La teneur effective de platine obtenue par analyse chimique est de 0,31 pds. % pour la méthode d'imprégnation à échange d'ions et de 0,34 pds. % pour la méthode d'imprégnation à humidité naissante. Les fréquences de rotation obtenues sont de $7,6.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour la méthode d'imprégnation à échange d'ions et de $5,0.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour la méthode d'imprégnation à humidité naissante. Les fréquences de rotation sont du même ordre de grandeur comprises dans l'intervalle $0,06 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$. Ainsi, les atomes de platine situés à la surface des particules travaillent à la même vitesse pour les deux méthodes d'imprégnation. La différence d'activité

photocatalytique obtenue est donc véritablement reliée au nombre total d'atomes de platine de surface. Plus les particules de platine vont être petites, plus le nombre d'atomes de platine situé à leur surface sera élevé au détriment des atomes de volume, et meilleure sera l'activité photocatalytique.

4.2 Activité photocatalytique pour le P25

Une étude similaire a été menée sur le catalyseur commercial P25. La Figure 4.20 reporte les activités photocatalytiques obtenues en fonction de la méthode de dépôt du platine appliquée, sur la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol.

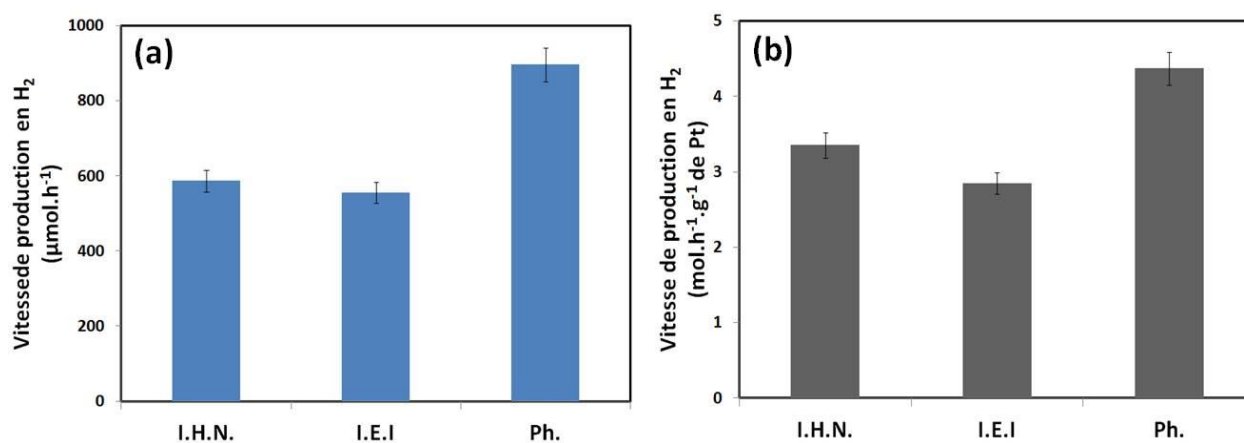


Figure 4.20 : Influence de la méthode de dépôt sur l'activité photocatalytique pour le P25, imprégnation à humidité naissante (I.H.N.), imprégnation à échange d'ions (I.E.I.) et le photodépôt (Ph.) pour les supports A et B (a), et ramenée à la quantité de Pt (b), déshydrogénation du méthanol

Contrairement au support d'anatase, c'est la méthode du photodépôt qui conduit à la meilleure vitesse de production d'hydrogène avec le P25. La distribution de taille des particules de platine pour ces trois méthodes de dépôt a été déterminée dans le chapitre 3, 3.2.1, Figure 3.26. La distribution de taille des particules de platine ne permet pas de justifier la différence d'activité photocatalytique qui existe entre le photodépôt ($\approx 865 \mu\text{mol.h}^{-1}$) et les deux méthodes d'imprégnations ($\approx 570 \mu\text{mol.h}^{-1}$). En effet, la méthode d'imprégnation à humidité naissante forme des particules de platine plus petites et avec une distribution en taille plus étroite que les autres méthodes et devrait donc posséder la meilleure activité photocatalytique, ce qui n'est pas le cas.

Pour ce catalyseur, la différence d'activité photocatalytique en fonction de la méthode de dépôt peut provenir de la dispersion des particules de photocatalyseurs en suspension dans le méthanol. En effet, l'analyse DLS des surnageants (chapitre 3, 3.1.2) révèle la présence de

petites particules en suspension dans le cas du photodépôt (≈ 200 nm), tandis qu'une deuxième population de particules plus grosses est présente pour les méthodes d'imprégnation (≈ 650 nm). La taille des agglomérats en suspension peut modifier la diffusion de la lumière dans le milieu réactionnel. Ainsi, plus les agglomérats de photocatalyseurs sont petits, plus leur dispersion dans le méthanol est importante et meilleure est l'activité photocatalytique.

La méthode de dépôt appliquée aux photocatalyseurs va affecter la distribution en taille des particules de platine, mais peut également modifier les propriétés du photocatalyseur, telle que la taille des agglomérats de TiO_2 au cours de traitements thermiques. La méthode d'imprégnation à échange d'ions permet d'obtenir de petites tailles moyennes de particules de platine et reste une méthode facilement reproductible. Aussi, cette méthode a été choisie pour effectuer le dépôt de 0,5 pds. % de platine visée sur l'ensemble des photocatalyseurs préparés dans le chapitre 3, afin de comparer leurs activités photocatalytiques.

5 Influence du type de photocatalyseur (TiO_2)

De nombreux travaux reportent que les catalyseurs polyphasiques seraient susceptibles de posséder de meilleures activités photocatalytiques que leurs homologues monophasiques^{126,153,154}. Un effet dit de « synergie » entre les différentes phases cristallographiques qui constituent le matériau composite aboutirait à une meilleure séparation des charges photogénérées par transfert de charges, et de ce fait, à de meilleures activités photocatalytiques. L'activité photocatalytique de l'ensemble des photocatalyseurs préparés dans le chapitre 3 a été testée sur la réaction de déshydrogénation du méthanol, après dépôt de platine par imprégnation à échange d'ions. L'objectif de cette étude étant de sélectionner le candidat le plus apte à produire rapidement de grandes quantités d'hydrogène, afin de l'utiliser pour alimenter directement la pile à combustible par la suite.

5.1 Présence de potassium résiduel

Précédemment, du potassium résiduel a été identifié principalement dans les catalyseurs constitués de la phase anatase, qui sont préparés à des pH basiques. Le potassium adsorbé à la surface de ces photocatalyseurs peut affecter l'activité photocatalytique de ces derniers. La Figure 4.21 montre l'activité photocatalytique obtenue en fonction de la teneur massique en potassium identifiée par analyses chimiques.

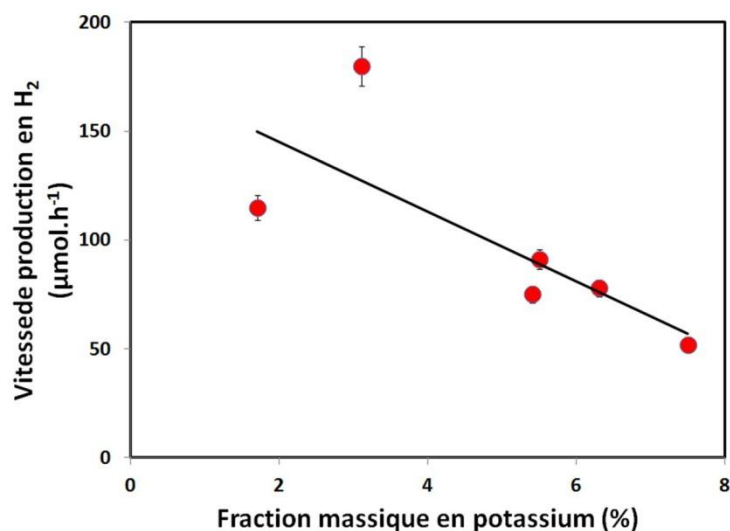


Figure 4.21 : Evolution de l'activité photocatalytique en fonction de la teneur en potassium résiduel pour des anatases (100 vol. % méthanol, 1,0 g.L⁻¹ en TiO₂, 0,33 pds. % en Pt, impr. à échange d'ions)

L'activité photocatalytique a tendance à diminuer lorsque la teneur en potassium de l'échantillon augmente. Tout comme lors de la synthèse, le potassium adsorbé peut neutraliser une partie des sites actifs présents à la surface du TiO₂. Le nombre de sites actifs pour l'adsorption des réactifs diminuant, l'activité photocatalytique diminue. Par la suite, les photocatalyseurs possédant une teneur en potassium supérieure à 1,0 % massique seront écartés de l'étude de comparaison.

5.2 Comparaison des différents types de catalyseur

Les vitesses de production en hydrogène, obtenues dans les mêmes conditions photocatalytiques, des principaux photocatalyseurs synthétisés précédemment sont reportées dans le Tableau 4.8. La réaction étudiée demeure la déshydrogénation photocatalytique du méthanol. Les teneurs en platine, identifiées par analyse chimique, déposées sur l'ensemble des photocatalyseurs par imprégnation à échange d'ions, sont de $0,35 \pm 0,05$ pds. %.

Tableau 4.8 : Vitesse de production en hydrogène à l'état stationnaire en fonction du support (TiO₂)

Support	a	b	c	d	e	f	i	j	k	P25	l	m	n
r(H ₂) (μmol.h ⁻¹)	173	235	147	148	161	292	226	177	256	540	350	366	384
Support	o	p	q	r	s	t	u	O39	v	w	x	y	
r(H ₂) (μmol.h ⁻¹)	348	407	400	427	403	454	281	287	501	484	451	472	

La Figure 4.22 regroupe l'ensemble des activités photocatalytiques obtenues pour les différents types de photocatalyseur en fonction de leur surface spécifique.

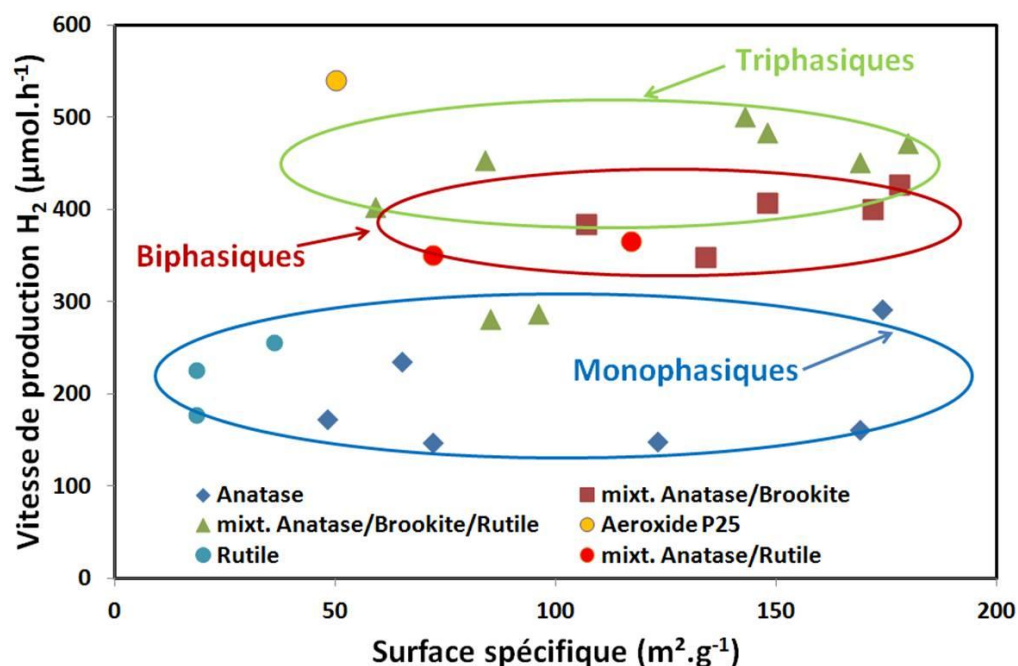


Figure 4.22 : Activité photocatalytique des différents types de photocatalyseur en fonction de la surface spécifique (100 vol. % méthanol, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ en TiO_2 , 0,35 pds. % en Pt, impr. à échange d'ions)

Les photocatalyseurs polyphasiques semblent présenter de meilleures activités photocatalytiques que les photocatalyseurs monophasiques. La Figure 4.23 reporte le nombre de photocatalyseur de chaque type en fonction de leur vitesse de production en hydrogène.

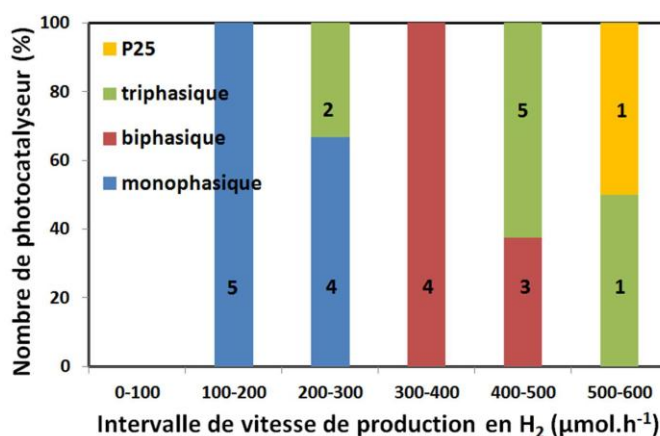


Figure 4.23 : Nombre de photocatalyseur en fonction de la vitesse de production en H_2 (100 vol. % méthanol, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ en TiO_2 , 0,35 pds. % en Pt, imprégnation à échange d'ions)

L'activité photocatalytique semble indépendante de la surface spécifique des photocatalyseurs. La réaction photocatalytique de déshydrogénation du méthanol ne semble donc pas limitée par les processus d'adsorption et de désorption des réactifs et des produits.

Les photocatalyseurs classés du plus actifs au moins actifs sont dans l'ordre : P25 > triphasiques \geq biphasiques > monophasiques. Pour les photocatalyseurs préparés par voie hydrothermale, l'activité photocatalytique semble dépendre du nombre de phases cristallographiques qui les constitue. Ainsi plus le nombre de phases est élevé, meilleure est l'activité photocatalytique. Toutefois, si la différence d'activité photocatalytique est significative entre les catalyseurs polyphasiques et monophasiques, cette dernière demeure faible entre les catalyseurs triphasiques et biphasiques. Ainsi, les catalyseurs polyphasiques présentent de meilleures activités photocatalytiques que des catalyseurs monophasiques. Y.K. Kho *et al.*¹⁵³ reportent que des catalyseurs polyphasiques constitués des phases anatase et rutile présentent de meilleures activités photocatalytiques qu'un mélange de catalyseurs monophasiques anatase et rutile à proportion équivalente sur la réaction de reformage photocatalytique du méthanol à 10 vol.%, supposant ainsi la présence de l'effet de « synergie » entre ces phases. T. Ozawa *et al.*¹⁵⁴ supposent qu'un effet similaire serait susceptible d'exister entre les phases anatase et brookite. A. Di Paola *et al.*¹²⁶ ont étudié plusieurs types de photocatalyseurs constitués des phases anatase, brookite et rutile et reportent que la meilleure activité photocatalytique pour la dégradation du 4-nitrophénol, serait celle d'un catalyseur triphasique. L'amélioration de la séparation des charges photogénérées par transfert d'électrons entre les phases cristallographiques semble donc assurer une bonne activité photocatalytique, notamment en production d'hydrogène via la déshydrogénation du méthanol. Toutefois, ce mécanisme n'est pas si évident dans le cas du P25, comme l'ont démontré B. Othani *et al.*¹⁵⁶. Ils ont mis en évidence qu'il n'existait pas de preuve de la présence d'interfaces, entre les phases anatase et rutile pour ce catalyseur, nécessaire au transfert de charge.

Parmi les photocatalyseurs triphasiques, les photocatalyseurs « u » et « O39 », présentent des activités photocatalytiques bien plus faibles que les autres ($\approx 280 \mu\text{mol.h}^{-1}$ contre $\approx 450 \mu\text{mol.h}^{-1}$). Il a été identifié que ces derniers possèdent des tailles moyennes de cristallites de rutile bien plus élevées que pour les autres photocatalyseurs de ce types ($\approx 100 \text{ nm}$ contre 20 à 60 nm pour l'ensemble des autres). La présence de grandes cristallites de rutile semble donc diminuer la vitesse de production en hydrogène pour les catalyseurs triphasiques. Plusieurs paramètres peuvent être responsables de ce phénomène. D'une part, il est possible que les grandes cristallites deviennent des centres de recombinaisons pour les

paires électron/trou photogénérées entraînant une diminution de l'activité photocatalytique. D'autre part, la surface spécifique de la phase rutile diminue avec l'augmentation de la taille moyenne de ses cristallites. De ce fait, l'interface entre la phase rutile et les autres phases (anatase et brookite), diminue avec l'augmentation de la taille moyenne des cristallites de rutile. Or une interface entre deux phases semble nécessaire pour le transfert de charges photogénérées, lié à l'effet de « synergie », comme le suggèrent les travaux de B. Othani *et al.*¹⁵⁶ sur le P25. Ainsi, une diminution de l'effet de « synergie » entre la phase rutile et les autres phases pourrait conduire à une diminution de l'activité photocatalytique.

Le catalyseur commercial P25 possède la meilleure activité photocatalytique. Il est capable d'atteindre une vitesse de production en hydrogène presque deux fois supérieure aux photocatalyseurs biphasiques constitués d'anatase et de rutile synthétisés par voie hydrothermale, alors que ces derniers possèdent des compositions et structures équivalentes (catalyseur « l » et « m ») et de plus grandes surfaces spécifiques. La méthode de synthèse utilisée peut être responsable de cette différence d'activité. En effet, en fonction de cette dernière, certaines propriétés telles que le nombre de sites actifs de surface ou encore les espèces résiduelles éventuellement présentes vont être différentes. Le P25 demeure donc le candidat idéal pour réaliser le couplage avec la pile à combustible.

6 Conclusion sur la production d'hydrogène par photocatalyse

Ce chapitre a été consacré à l'optimisation du système photocatalytique utilisé, l'étude des réactions photocatalytiques du méthanol et l'identification des photocatalyseurs les plus actifs pour la déshydrogénation du méthanol, visant à sélectionner les conditions optimales pour obtenir la meilleure vitesse de production d'hydrogène possible.

Certains paramètres propres aux systèmes photocatalytiques peuvent affecter l'activité photocatalytique. Ainsi le système d'agitation du système est très important pour assurer une bonne mise en suspension des particules de photocatalyseurs dans le réactif. Il permet notamment d'éviter la décantation de photocatalyseurs dans des zones mortes du système qui sont responsables d'une diminution de l'activité photocatalytique. Une élévation de la température de fonctionnement peut également améliorer l'activité photocatalytique. Il faut toutefois limiter cet échauffement vis à vis des réactifs utilisés.

Les réactions de déshydrogénation et de reformage photocatalytique du méthanol sont très intéressantes pour atteindre de bonnes vitesses de production en hydrogène. Toutefois, l'hydrogène produit n'est pas pur. Ce dernier peut contenir du dioxyde de carbone (CO₂), des

aldéhydes et du méthanol. En revanche, aucune trace d'un composé susceptible de présenter un empoisonnement irréversible pour la pile à combustible n'a été détecté.

Le photocatalyseur utilisé est également très important pour la production d'hydrogène par photocatalyse. La concentration optimale en photocatalyseur (Pt/TiO₂) pour ce système est de 1,0 g.L⁻¹. Ce paramètre sera toutefois à optimiser pour chaque système photocatalytique. La teneur massique optimale en platine supporté sur le TiO₂ est comprise entre 0,2 et 1,0 pds. % par rapport à la masse de TiO₂. La dispersion du platine peut également avoir un impact significatif sur l'activité photocatalytique. Aussi, à teneur équivalente, il vaut mieux favoriser la présence de nombreux atomes de platine de surface par la formation de petites particules. Ces derniers assurant la recombinaison des atomes d'hydrogène. Cette étude a montré qu'il valait mieux privilégier les photocatalyseurs polyphasiques pour obtenir des vitesses de production élevées. Le P25 reste le meilleur candidat, surtout lors du photodépôt du platine pour lequel un rendement quantique de 49 % a été atteint, correspondant à une vitesse de production en hydrogène de l'ordre de 850 μmol.h⁻¹.

Cette étude constitue donc en une première étape vers la mise en place du couplage avec la pile à combustible de type PEMFC, permettant d'identifier les conditions optimales de fonctionnement, pour assurer une forte vitesse de production d'hydrogène par photocatalyse.

Chapitre 5 Alimentation d'une PEMFC par photocatalyse

L'hydrogène produit par photocatalyse a été directement utilisé pour alimenter une PEMFC. Dans une première partie, un système photocatalytique permettant d'obtenir de plus grands débits d'hydrogène a été dimensionné et mis en place. Un montage expérimental, dans lequel la pile à combustible est alimentée sans étape de purification de l'hydrogène produit par photocatalyse a été réalisé. Suite à l'optimisation de certains paramètres, tels que la teneur en platine, le choix de l'alcool, la concentration en TiO_2 et l'impact du flux de photons, les performances de la pile à combustible sous hydrogène produit photocatalytiquement ont été analysées. Finalement, une expérience utilisant directement le rayonnement solaire pour la production d'hydrogène a permis de valider le procédé de production d'électricité utilisé.

1 Dimensionnement et montage

Le courant électrique correspondant à la puissance nominale de la PEMFC utilisée se situe entre 2,5 et 3,0 A, correspondant à une densité de courant de $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$. De tels courants impliquent des vitesses de consommation en hydrogène de l'ordre de 50 mmol.h^{-1} . Aussi, le système photocatalytique a été dimensionné à partir de cet ordre de grandeur de production d'hydrogène et couplé à la PEMFC.

1.1 Dimensionnement du système photocatalytique

Le réacteur photocatalytique utilisé précédemment présentait une surface optique de 20 cm^2 et permettait d'atteindre une vitesse de production en hydrogène de l'ordre de $850 \mu\text{mol.h}^{-1}$. La vitesse de production d'hydrogène est directement proportionnelle, par l'intermédiaire du rendement quantique, au flux de photons reçu par le photocatalyseur, qui est lui-même, dépendant de la surface optique du photoréacteur et de la source lumineuse utilisée. Aussi, sous une puissance d'irradiation équivalente à celle fournie par la lampe HPK 125W ($8,2 \text{ mW.cm}^{-2}$), il faudrait une surface optique totale de l'ordre de 1200 cm^2 pour atteindre 50 mmol.h^{-1} d'hydrogène. Le dimensionnement du photoréacteur a donc été réalisé en tenant compte essentiellement des trois critères que sont :

- Surface optique plus importante
- Facilité de mise en œuvre

Alimentation d'une PEMFC par photocatalyse

- Dimensions compatibles avec un pilote de laboratoire

Le choix s'est porté sur une géométrie cylindrique facilement réalisable par un verrier. Le réacteur conçu est montré sur la Figure 5.1.

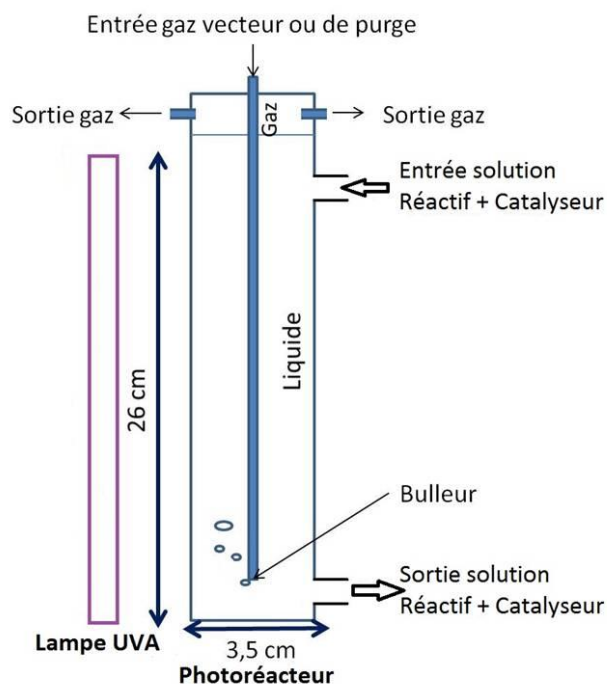


Figure 5.1 : Dimension d'un photoréacteur pour le couplage

Le photoréacteur est constitué d'un tube avec une base de 3,5 cm de diamètre et une hauteur totale de 32 cm, dont 26 cm pour accueillir la phase liquide (réactif + photocatalyseur), soit une surface projetée de 91 cm^2 , le reste étant réservé à la phase gaz. Il est équipé d'entrées et de sorties pour la circulation des phases gaz et liquides. Les lampes Cléo compact utilisées avec ce type de photoréacteur, présentent la forme de tube avec une hauteur de 26 cm, permettant d'irradier efficacement la surface optique des photoréacteurs contenant la phase liquide.

La géométrie cylindrique de ce photoréacteur lui permet d'être irradié par plusieurs lampes simultanément, augmentant de ce fait la surface optique, et donc le nombre de photons reçus par le photocatalyseur.

Ainsi, le système photocatalytique utilisé pour produire l'hydrogène, peut être constitué d'une ou plusieurs lampes et d'un ou plusieurs photoréacteurs. La Figure 5.2 représente un système photocatalytique constitué de 4 lampes et 4 photoréacteurs, vu de dessus.

L'encombrement lié à la présence de plusieurs photoréacteurs et de plusieurs lampes, impose de maintenir certaines distances entre les photoréacteurs et les lampes.

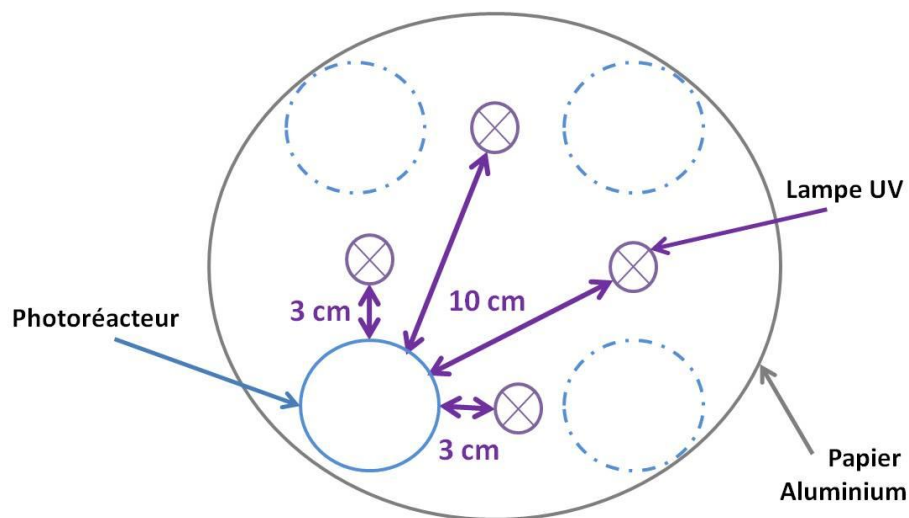


Figure 5.2 : Représentation de dessus d'un système photocatalytique constitué de 4 lampes et 4 photoréacteurs

Ainsi chaque photoréacteur est directement irradié par deux lampes situées à 3 cm de distances et deux lampes disposées à 10 cm. Le flux de photons directement reçu par la section d'un photoréacteur est différent en fonction de la distance entre la lampe et le photoréacteur. Le Tableau 5.1 reporte cette évolution.

Tableau 5.1 : Flux de photons moyen pour les lampes en fonction de la distance photoréacteur - lampe

	Distance photoréacteur - lampe		
	1 cm	3 cm	10 cm
Flux de photons moyen pour les 4 lampes entre 300 et 400 nm ($\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	166	81	25

Ainsi, plus la lampe est éloignée du réacteur photocatalytique plus le flux de photons directement reçu par ce dernier est faible. Le flux de photons directement reçu par chaque photoréacteur est de $6,9 \text{ mmol.h}^{-1}$, soit $27,6 \text{ mmol.h}^{-1}$ pour l'ensemble des photoréacteurs. Dans le cas de la déshydrogénation photocatalytique du méthanol, le rendement quantique de 49 % identifié précédemment, devrait permettre d'atteindre une vitesse de production en hydrogène de $13,1 \text{ mmol.h}^{-1}$. Toutefois, l'emploi de papier aluminium autour du système photocatalytique dans son ensemble permet d'augmenter le nombre de photons réellement reçu par les photoréacteurs. Les principaux systèmes photocatalytiques utilisés (A et B), sont reportés dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Différents systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène

Système photocatalytique	A	B
Nombre de réacteur	1	4
Nombre de lampe	1	4
Surface directe projetée (cm ²)	91	364
Volume total de réactif (L)	0,3	1,2
Flux de photons total émis par les lampes entre 300 et 400 nm (mmol.h ⁻¹)	10,1	68,3

La production d'hydrogène des différents systèmes photocatalytiques a été utilisée pour alimenter directement une pile à combustible.

1.2 Montage expérimental du couplage

L'étude des performances d'une pile à combustible sous hydrogène photocatalytique a été réalisée à l'aide d'un montage expérimental entre le système photocatalytique et la PEMFC. La Figure 5.3 représente ce montage.

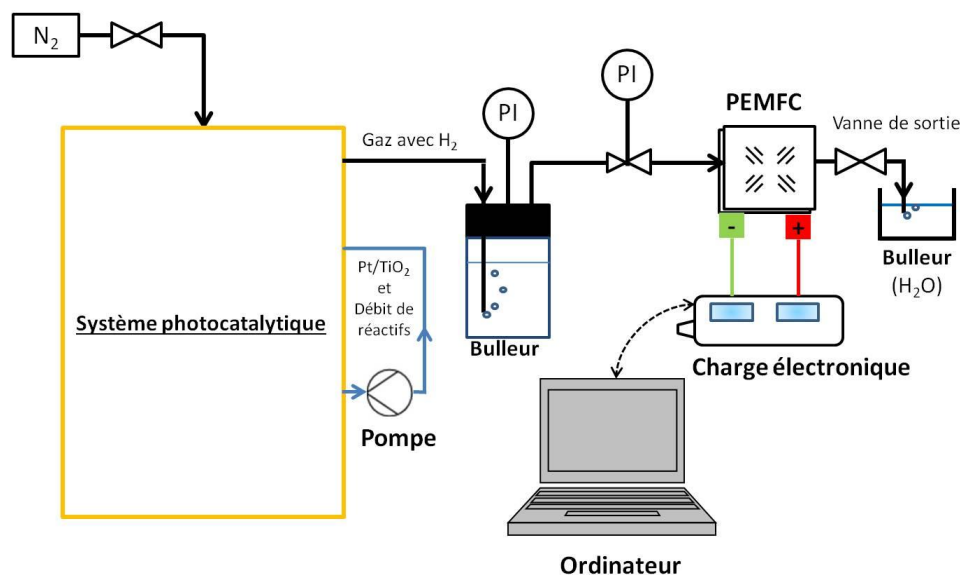


Figure 5.3 : Montage expérimental du couplage

Les différents photoréacteurs utilisés dans le système photocatalytique (A ou B) sont reliés en parallèle avec la pompe pour la circulation de la phase liquide. La phase gaz est commune à tous les photoréacteurs. Le gaz produit par le système photocatalytique traverse alors un bulleur contenant de l'eau distillée, avant d'atteindre la PEMFC. Un bulleur contenant également de l'eau distillée, est positionné en sortie du montage, après la vanne de sortie, afin de limiter tout risque de diffusion d'air dans le montage. Une purge sous azote (N₂) à

20 mL.min⁻¹ est préalablement effectuée pendant 1h30, pour évacuer l'oxygène présent dans tout le système avant le début des expériences (allumage des lampes). Le flux d'azote peut alors être maintenu ou interrompu au cours de l'expérience, ainsi, la vanne de sortie est maintenue ouverte ou fermée. En fonctionnement en circuit fermé (*dead-end mode*), la pression dans la pile à combustible est contrôlée via un détendeur équipé d'un manomètre, disposé en sortie du premier bulleur. Le platine est déposé par photodépôt à 1,0 pds. % visé, au cours des expériences sur le TiO₂ (P25). Les performances de la pile à combustible sont mesurées et enregistrées à partir du même type de charge électronique et de système d'enregistrement picolog qui est décrit dans le chapitre 2, 5.2.

1.3 Protocoles de mesure

1.3.1 Evaluation de la production d'hydrogène par courant limite

Dans le cas du couplage photoreacteur/PEMFC la production d'hydrogène est déterminée par la mesure d'un courant limite sous 220 mV. La pile est alimentée à partir du système photocatalytique sous balayage à l'azote (20 mL.min⁻¹). La tension est maintenue à 220 mV pendant deux heures suite à l'allumage des lampes. Le courant limite (I_{lim}) correspondant à la vitesse de consommation maximale en hydrogène de la PEMFC est ainsi obtenu lorsque le courant est stabilisé. La Figure 5.4 montre le type de courbe obtenue lors de la détermination du courant limite.

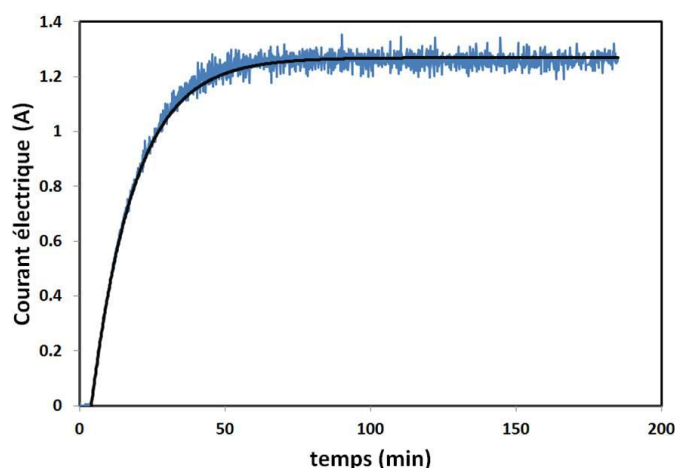


Figure 5.4 : Obtention d'un courant limite à 220 mV sous flux d'azote pour une concentration en photocatalyseur de 1,0 g.L⁻¹, PEMFC avec Pt à l'anode, système photocatalytique B, déshydrogénation du méthanol

La réponse en courant du montage expérimental a été assimilée à un système du premier ordre avec retard pur, selon l'Eq. 5.1.

$$I = I_{\text{lim}} \cdot (1 - e^{-(\frac{t-t_0}{\tau})}) \quad 5.1$$

Avec I : courant électrique de la PEMFC (A)

τ : constante de temps du système (min)

t : temps (min)

t_0 : temps nécessaire à la détection de l'hydrogène dans la phase gaz (min)

Dans l'exemple donné par la Figure 5.4, le courant limite calculé est de 1,27 A avec une constante de temps (τ) de 14,9 min.

La valeur de t_0 est comprise entre 2 et 5 minutes pour l'ensemble des expériences. Ce temps représente la durée nécessaire au photodépôt, ainsi que la durée nécessaire à la diffusion de l'hydrogène vers la PEMFC. Suite à ce délai, le courant de la pile augmente progressivement au cours du temps (≈ 30 min) avant de se stabiliser au courant limite. La constante de temps τ représente ainsi la durée de stabilisation de la concentration en hydrogène dans le gaz vecteur.

La vitesse de production en hydrogène du système photocatalytique peut être directement reliée à la vitesse de consommation de l'hydrogène, soit au courant électrique, de la pile à combustible via la relation de Faraday (Eq. 5.2).

$$q_{\text{H}_2} = \frac{I}{n.F} \quad 5.2$$

Avec q_{H_2} : débit molaire de consommation en H_2 par la PEMFC (mol.s^{-1})

I : courant électrique de la pile (A)

n : nombre d'électrons échangés par la réaction ($n = 2$)

F : constante de Faraday ($96500 \text{ s.A.mol}^{-1}$)

Dans ces conditions d'utilisation (sous flux d'azote), une partie de l'hydrogène produit est susceptible de traverser la PEMFC sans réagir. Cependant, aucune trace d'hydrogène n'a été détectée par l'emploi d'une seconde PEMFC directement en série avec la première. Aussi, il est possible de supposer que les vitesses de consommation de l'hydrogène par la PEMFC à 220 mV

et de production d'hydrogène du système photocatalytique sont équivalentes. Dans le cas de la Figure 5.4, la production d'hydrogène est donc de $23,7 \text{ mmol.h}^{-1}$.

1.3.2 Tests de performances : fonctionnement en *Dead-end mode*

Suite à la détermination du courant limite, le flux d'azote est coupé. La vanne de sortie du montage expérimental est alors fermée (Figure 5.3). Une série de purges réalisée par ouverture et fermeture successive de cette vanne, va permettre l'élimination de l'azote accumulé dans le montage expérimental via l'hydrogène produit par photocatalyse. Plusieurs purges sont réalisées avant la réalisation des courbes de polarisation. Une première courbe de polarisation, obtenue par palier entre 0,0 à 3,0 A à une pression de 1,1 bar, est réalisée avec l'hydrogène produit par photocatalyse afin de la comparer à celle obtenue sous hydrogène pur le même jour, suivant le protocole décrit au chapitre 2. Certaines expériences de maintien d'un courant sur de longues périodes de temps ont nécessité de laisser la vanne de sortie ouverte au cours de fonctionnement de nuit, afin de limiter tout risque de montée en pression incontrôlée du système photocatalytique.

2 Etudes préliminaires

Une première série d'expériences a été réalisée avec le système photocatalytiques A décrit dans le Tableau 5.2. Cette première étude visait à montrer la faisabilité du couplage²⁰⁴. Elle a donc porté sur l'optimisation des quantités de platine à photodéposer et à l'emploi de différents alcools pour la production d'hydrogène photocatalytique. Le rendement global du système photocatalytique A sur la conversion de photon en électricité a également été déterminé.

2.1 Optimisation du photodépôt de cocatalyseur (Pt)

La teneur en platine a été optimisée pour ce système photocatalytique de production d'hydrogène. La Figure 5.5 montre les différentes courbes de polarisation obtenues pour l'hydrogène photocatalytique à différentes fractions massiques en platine sur le TiO_2 , ainsi qu'une courbe de polarisation obtenue sous hydrogène pur (produit par électrolyse de l'eau). Le flux d'azote est maintenu à 20 ml.min^{-1} pendant la réalisation des courbes de polarisation sous hydrogène photocatalytique, dans ces conditions, la pression partielle en hydrogène est estimée de l'ordre de 0,07 bar.

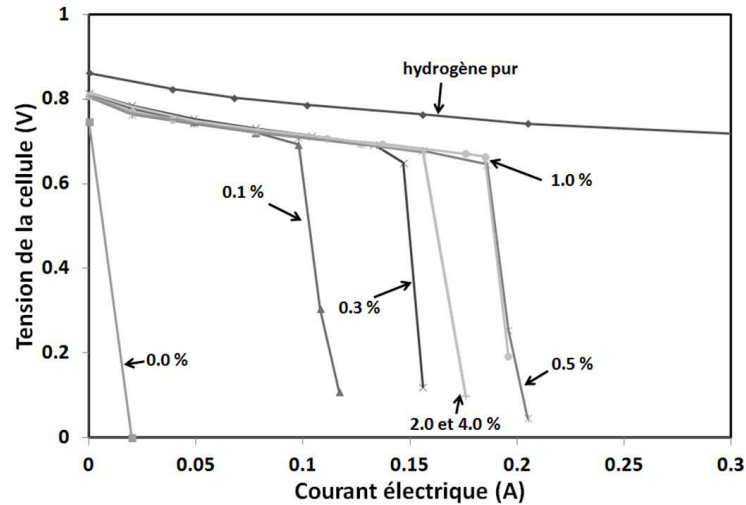


Figure 5.5 : Courbes de polarisation en fonction de la teneur massique visée de Pt par photodépôt, 1 g.L⁻¹ de photocatalyseur, flux d'azote à 20 ml.min⁻¹, PEMFC avec Pt en catalyseur à l'anode, système photocatalytique A, déshydrogénation du méthanol

Il existe une différence de potentiel sur la tension à courant nul (O.C.V. : *open circuit voltage*) entre les courbes de polarisation obtenues pour l'hydrogène pur et l'hydrogène photocatalytique. La différence de potentiel obtenue expérimentalement est de l'ordre de 54 mV. De plus, cette différence de potentiel se maintient pour les différents courants étudiés. D'après la loi de Nernst, il est possible de déterminer la différence de potentiel (ΔE) à l'O.C.V. entre les deux couples redox présents (Eq. 1.5). Une différence théorique de potentiel entre deux pressions d'hydrogène différentes ($\Delta E_{P_2-P_1}$), peut être déterminée à partir de cette équation. La relation, donnée par l'Eq. 5.3, est alors obtenue.

$$\Delta E_{P_2-P_1} = \frac{R.T}{n.F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad 5.3$$

Avec P_2 : pression partielle d'hydrogène pur (1,00 bar)

P_1 : pression partielle d'hydrogène photocatalytique ($\approx 0,07$ bar)

La différence de potentiel théorique ainsi obtenue est de 34 mV, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale de 54 mV déterminée précédemment. Ainsi, la différence de potentiel observée entre l'hydrogène pur et photocatalytique est principalement due à la dilution de l'hydrogène photocatalytique dans le gaz vecteur (azote).

Quelle que soit la teneur en platine, la tension de la pile chute irrémédiablement à un courant donné. Ce courant correspond à un courant limite, où la vitesse de consommation de la pile à combustible devient supérieure ou égale à la vitesse de production en hydrogène par le

système photocatalytique. La Figure 5.6 reporte les courants limites obtenus en fonction de la teneur en Pt.

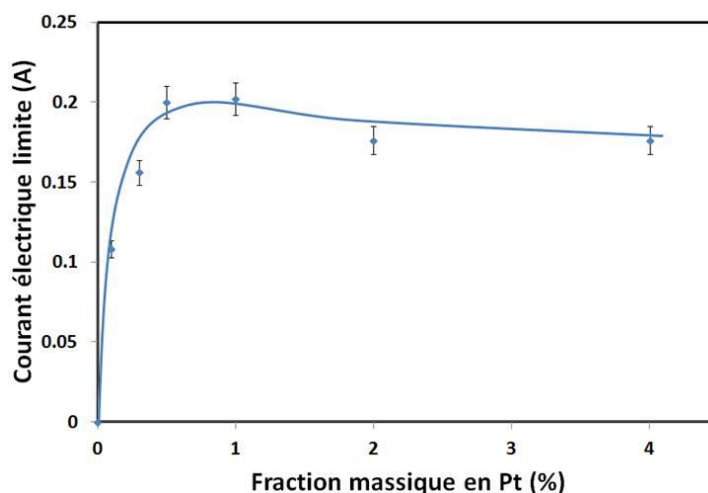


Figure 5.6 : Courant limite en fonction de la teneur massique visée de Pt par photodépôt, 1 g.L⁻¹ de photocatalyseur, flux d'azote à 20 ml.min⁻¹, PEMFC avec Pt en catalyseur à l'anode, système photocatalytique A, déshydrogénation du méthanol

Le courant limite augmente de 0 à 202 mA entre 0,0 pds. % et 0,5 pds. % en platine. Le courant limite est équivalent entre 0,5 pds. % et 1,0 pds. % en platine avant de diminuer pour des teneurs plus importantes en platine (176 mA pour 2,0 pds. % et 4,0 pds. %). Ainsi, les performances optimales sont obtenues pour une teneur massique de platine comprise entre 0,5 pds. % et 1,0 pds. % visée, en bon accord avec les résultats précédemment obtenus sur la production d'hydrogène par photocatalyse (chapitre 4, 1.2).

La teneur optimale de platine à déposer est comprise entre 0,5 pds. % et 1,0 pds. % visée en bon accord avec les vitesses de production en hydrogène qui avaient été identifiées sur la déshydrogénation photocatalytique du méthanol. En définitive, dans ces conditions d'utilisation, les performances du système, notamment sur le courant limite, sont directement reliées à la vitesse de production en hydrogène.

Il a été identifié que l'efficacité du photodépôt, sur la quantité de platine réellement déposée à la surface du TiO₂, est seulement de 60 % dans ce système photocatalytique. Une partie du platine est perdue dans la pompe et les jonctions de la tuyauterie du système de circulation de la phase liquide. Afin de conserver des teneurs de platine suffisantes pour une vitesse de production en hydrogène maximale une quantité visée de 1,0 pds. % de platine sera utilisée pour l'ensemble des tests.

2.2 Fonctionnement sous différents alcools

Différents alcools ont été utilisés pour produire l'hydrogène par photocatalyse via la réaction de déshydrogénation photocatalytique. La Figure 5.7 montre les performances obtenues pour ces différents alcools avec la PEMFC.

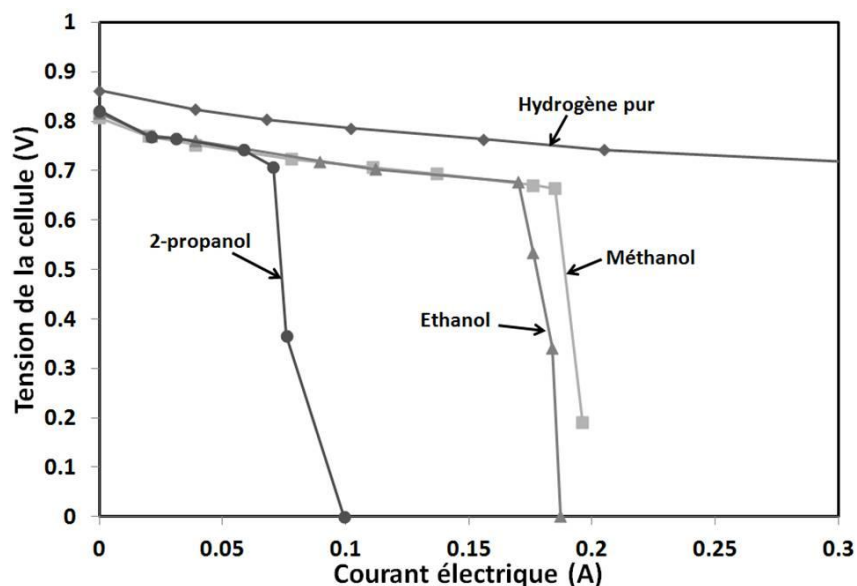


Figure 5.7 : Courbes de polarisation obtenues pour le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol, 1 g.L⁻¹ de photocatalyseur, flux d'azote à 20 ml.min⁻¹, PEMFC avec Pt en catalyseur à l'anode, système photocatalytique A, réactions de déshydrogénation d'alcools

Les courants limites obtenus sont de 202 mA, 187 mA et 80 mA pour le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol respectivement. Comme décrit précédemment, ce courant limite peut être relié à la vitesse de production en hydrogène du système photocatalytique. Les vitesses de production en hydrogène sont ainsi de 3,8 mmol.h⁻¹, 3,5 mmol.h⁻¹ et 1,5 mmol.h⁻¹ pour le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol respectivement.

Les vitesses de production obtenues pour les trois alcools étudiés sont ainsi dans l'ordre : $V_{\text{méthanol}} \geq V_{\text{éthanol}} > V_{\text{2-propanol}}$. Ce résultat est en bon accord avec la littérature^{183,191,205}. La principale différence entre ces trois alcools concerne le nombre d'atomes d'hydrogène situés sur le carbone en position α de la fonction alcool. Ainsi, le méthanol possède trois atomes d'hydrogène de ce type, l'éthanol en possède deux, tandis que le 2-propanol ne dispose que d'un seul atome de ce type. H. Bahruji *et al.*¹⁹¹ ont identifié que la vitesse de production en hydrogène pour différents alcools est dépendante du nombre d'atomes d'hydrogène présents sur le carbone en position α de la fonction alcool, mais également de leur disponibilité. Plus le

nombre d'atomes d'hydrogène est élevé plus la vitesse de production en hydrogène est élevée. Toutefois, le méthanol et l'éthanol présentent des performances similaires, contrairement au 2-propanol qui affiche de moins bonnes performances.

2.3 Détermination du rendement global du système

Il est possible de déterminer un rendement global (η_{global}) sur la conversion directe des photons en électricité via le système photocatalytique A utilisé (Eq. 5.4). La puissance d'irradiation totale de la lampe, dans toutes les directions, s'élève à 0,93 W dans la partie UV (entre 300 et 400 nm). Pour la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol, la puissance électrique nominale obtenue avec la pile à combustible est de 0,12 W à 185 mA (Figure 5.7).

$$\eta_{\text{global}} = \frac{P_{\text{PEMFC}}}{P_{\text{UV}}} \quad 5.4$$

Avec P_{PEMFC} : Puissance électrique nominale de la PEMFC (W)

P_{UV} : Puissance d'irradiation totale du flux de photons dans les UV (W)

L'efficacité du système sur la conversion de photons en électricité est donc de 13,0 %. Il est possible de déterminer un rendement global théorique à partir des différents rendements de la PEMFC (Eq. 5.5) et du rendement quantique.

$$\eta_{\text{global}} = \eta_{\text{quantique}} \times \eta_{\text{thermo.}} \times \eta_{\text{volt.}} \times \eta_{\text{f}} \quad 5.5$$

La meilleure vitesse de production en hydrogène obtenue est de 3,8 mmol.h⁻¹ via la réaction de déshydrogénation du méthanol. Le flux de photons efficace, total, émis par la lampe, dans toutes les directions, a été mesuré à 10,1 mmol.h⁻¹ (Tableau 5.2). Ainsi, il est possible de déterminer le rendement quantique (Eq. 4.18) de la production d'hydrogène photocatalytique via ce système. Ce dernier s'élève donc à 37,6 %. Dans le système photocatalytique utilisé dans le chapitre 4, le rendement quantique de la réaction de déshydrogénation du méthanol s'élevait à 49 %. Aussi, l'utilisation du système photocatalytique A entraîne la perte d'un plus grand nombre de photons, malgré l'emploi de papier aluminium, abaissant le rendement quantique de la réaction.

Le rendement thermodynamique de la PEMFC reste inchangé à 83 %. La tension de la PEMFC à 0,185 A est de 0,65 V, ce qui donne un rendement sur le potentiel de 53 %. Le rendement faradique des PEMFC est généralement proche de 100 %, ce dernier est choisi à

99 %. Le rendement global théorique du système est ainsi estimé à 16,4 % et demeure très proche de la valeur expérimentale obtenue.

Cette première série d'expériences montre qu'il est possible d'alimenter directement une PEMFC avec de l'hydrogène produit par photocatalyse. Le système photocatalytique A a permis d'atteindre un rendement global de 13 % sur la conversion de photons en énergie électrique, à partir de la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol. Un système photocatalytique plus important (B) est alors utilisé pour suivre les performances de la PEMFC alimentée directement sous hydrogène photocatalytique.

3 Performances de la PEMFC

Le système photocatalytique B, constitué de quatre photoréacteurs et de quatre lampes UV, a été utilisé pour alimenter la pile à combustible. La première partie de l'étude consiste à maintenir le flux d'azote afin de déterminer les courants limites obtenus sous différentes conditions de fonctionnement. Le débit d'azote est alors stoppé et le fonctionnement de la pile à combustible se fait en *dead-end mode*. Les performances de la pile à combustible ont alors été déterminées et comparées avec celles obtenues sous hydrogène pur. Finalement, l'état de santé de la pile à combustible a été suivi pour détecter tout éventuel empoisonnement lié à l'utilisation de l'hydrogène photocatalytique.

3.1 Etude de la production d'hydrogène par mesure du courant limite

L'étude du courant limite a permis de déterminer les vitesses de production en hydrogène du système photocatalytique utilisé. Ainsi, la concentration optimale en photocatalyseur TiO_2 , l'influence du flux de photons ainsi que différentes réactions photocatalytiques ont été suivies.

3.1.1 Optimisation de la concentration en TiO_2

La concentration optimale en photocatalyseur pour le système photocatalytique B a été déterminée par l'étude des courants limites. La Figure 5.8 montre les différents courants limites obtenus en fonction de la concentration en photocatalyseur (Pt/TiO_2) utilisée, sur la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol.

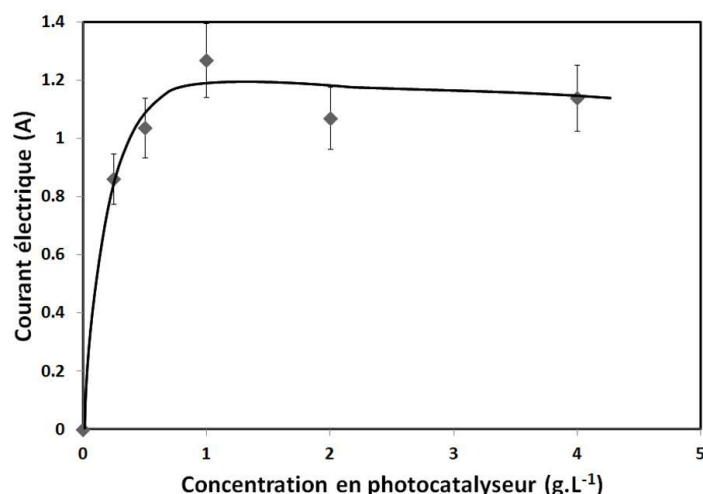


Figure 5.8 : Courant limite obtenu à 220 mV en fonction de la concentration en Pt/TiO₂ (1,0 pds. % en Pt) via la déshydrogénation photocatalytique du méthanol, PEMFC avec Pt à l'anode, système photocatalytique B

Le courant limite augmente quand la concentration augmente de 0,0 g.L⁻¹ et 1,0 g.L⁻¹ en photocatalyseur de 0,0 A à 1,27 A respectivement. Ce courant ne varie pas pour des concentrations supérieures en photocatalyseur. La meilleure vitesse de production en hydrogène obtenue est de 23,7 mmol.h⁻¹ (1,27 A). Les constantes de temps obtenues sont comprises entre 14 et 16 min pour l'ensemble de ces expériences. La concentration optimale en photocatalyseur est donc de 1,0 g.L⁻¹. Cette dernière est dépendante de la surface optique et de la géométrie du photoréacteur ainsi que de la quantité totale de photons émis par les lampes, comme décrit précédemment.

Le système photocatalytique B permet ainsi d'établir des vitesses de production en hydrogène plus de 6 fois supérieures au système photocatalytique A (3,8 mmol.h⁻¹). Non seulement parce que ce dernier présente des surfaces irradiées plus importantes (364 contre 91 cm²), mais en plus parce que le flux de photons total émis par les lampes est plus important (68,3 contre 10,1 mmol.h⁻¹). L'influence du flux de photons sur ce système photocatalytique, a alors été suivie.

3.1.2 Evolution de la vitesse de production en hydrogène avec le flux de photons

Les courants limites ont été suivis en fonction du flux de photons apporté au système photocatalytique B. Deux séries de quatre lampes présentant différents flux de photons moyen ont été utilisées. Les flux de photons totaux mesurés pour ces deux séries de lampes sont reportés dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Flux de photons total mesuré pour les deux séries de 4 lampes

Flux de photons total émis par les lampes (mmol.h^{-1})	
Série Lampes A	Série Lampes B
68,3	40,2

Le flux de photons total émis par la série de lampe A est 1,7 fois supérieur à celui émis par la série de lampe B. Ces deux séries de quatre lampes ont alors été utilisées via le système photocatalytique pour la production d'hydrogène par photocatalyse à partir de la réaction de déshydrogénation du méthanol. La Figure 5.9 reporte les courants limites obtenus avec chaque série de lampes.

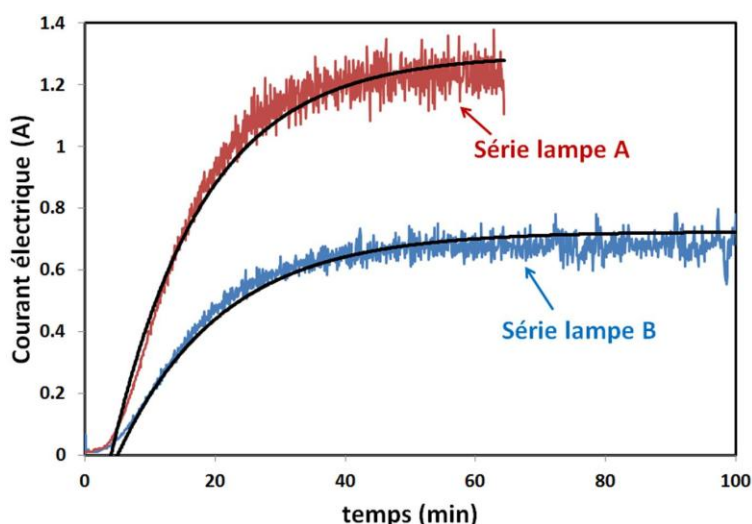


Figure 5.9 : Courants limites obtenus à 220 mV pour deux flux de photons, déshydrogénation du méthanol, 1 g.L^{-1} en Pt/TiO_2 à 1,0 pds. % Pt, PEMFC avec Pt à l'anode, système photocatalytique B

Les courants limites obtenus sont de 1,3 A et 0,7 A pour la série de lampe A et B respectivement. Ces courants correspondent à des vitesses de production en hydrogène de $24,2 \text{ mmol.h}^{-1}$ (1,3 A) et $13,1 \text{ mmol.h}^{-1}$ (0,7 A). Les constantes de temps obtenues ne sont pas significativement différentes pour les deux séries de lampes, 14,2 min pour la série de lampe A et 16,0 min pour la série de lampe B. La vitesse de production en hydrogène identifiée est 1,8 fois supérieure pour la série de lampe A que pour la série de lampe B, en bon accord avec le rapport des flux de photons (1,7).

La vitesse de production en hydrogène du système photocatalytique évolue proportionnellement au flux de photons utilisé. Le rendement quantique de la réaction de déshydrogénation du méthanol semble donc rester constant avec l'augmentation du flux de

photons. Ainsi, le flux de photons n'est pas un facteur limitant sur la vitesse de production en hydrogène dans ces conditions expérimentales d'utilisation.

3.1.3 Réactions photocatalytiques et composition du gaz

Comme précédemment, différentes réactions photocatalytiques ont été étudiées. Les réactions photocatalytiques de déshydrogénation du méthanol et de l'éthanol, ainsi que le reformage photocatalytique du méthanol (50 vol. % en méthanol) ont été utilisés pour produire l'hydrogène et alimenter la pile à combustible. La Figure 5.10 montre les courants limites obtenus en fonction de la réaction photocatalytique utilisée.

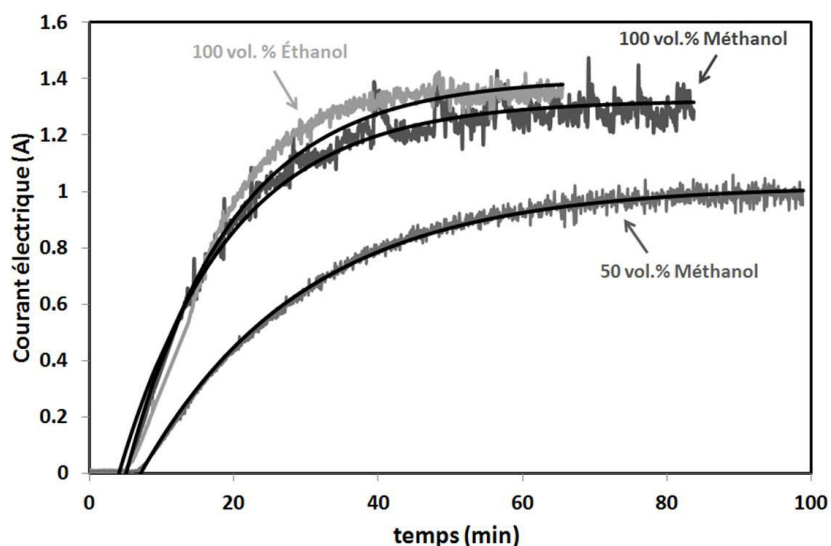


Figure 5.10 : Courant limite obtenu à 220 mV sous flux d'azote pour différentes réactions photocatalytiques, 1 g.L⁻¹ en Pt/TiO₂ à 1,0 pds. % en Pt, PEMFC avec Pt à l'anode, système photocatalytique B

Les réactions de déshydrogénation du méthanol et de l'éthanol présentent les meilleures vitesses de production en hydrogène, 24,2 mmol.h⁻¹ (1,3 A) et 26,1 mmol.h⁻¹ (1,4 A) respectivement. Le reformage photocatalytique du méthanol à 50 % volumique de méthanol affiche une vitesse de production de 18,7 mmol.h⁻¹ (1,0 A). La vitesse de production en hydrogène est 1,3 fois plus élevée pour la réaction de déshydrogénation du méthanol que pour le reformage du méthanol (50 vol. %), en bon accord avec la valeur de 1,2 obtenue précédemment sur le ratio des vitesses de production d'hydrogène pour ces deux concentrations en méthanol (cf : chapitre 4, 2.2.1). La constante de temps est également plus élevée pour le reformage photocatalytique (20 min) que pour les réactions de déshydrogénation (≈ 15 min). En effet, la concentration en hydrogène met plus de temps à

atteindre un équilibre dans la phase gazeuse pour le reformage que pour la déshydrogénation photocatalytique, du fait de la différence des débits de production en hydrogène entre les deux réactions.

Comme identifié précédemment, l'hydrogène produit par photocatalyse n'est pas pur (Tableau 4.4). Les autres espèces en présence sont fortement dépendantes de la réaction photocatalytique utilisée et représentent des quantités non négligeables. Finalement, l'hydrogène le plus pur est obtenu via le reformage photocatalytique du méthanol à 50 vol.% avec une teneur molaire de 70 % en hydrogène, tandis que la teneur molaire en hydrogène des réactions de déshydrogénation atteint à peu près 45 %. Le reste de la phase gaz étant constitué de sous-produits de la réaction (CO_2 , aldéhydes, ...) et de réactifs (alcools).

En définitive, si les réactions de déshydrogénation de l'éthanol et du méthanol permettent d'obtenir les meilleures vitesses de production en hydrogène, la qualité de l'hydrogène produit est altérée par de grandes quantités d'aldéhydes. Le reformage photocatalytique du méthanol présente, quant à lui, une pureté plus importante de l'hydrogène produit, mais une vitesse de production plus faible. Les performances de la PEMFC ont ainsi été suivies dans un système fermé (*dead-end mode*).

3.2 Fonctionnement en *dead-end mode* : comparaison H_2 pur et photocatalytique

La vanne de sortie du système est fermée. La pile à combustible est alors directement alimentée par le gaz produit par photocatalyse dans un fonctionnement dit de « *dead-end mode* » en circuit fermé. La pression dans le compartiment anodique de la pile à combustible est fixée à 1,1 bar.

3.2.1 Fonctionnement galvanostatique

Un courant électrique de 0,3 A a été maintenu pendant plusieurs heures. À ce courant, la vitesse de consommation en hydrogène par la pile à combustible est de $5,6 \text{ mmol.h}^{-1}$ et demeure bien inférieure à la vitesse de production d'hydrogène identifiée précédemment ($18,7 \text{ mmol.h}^{-1}$) pour la réaction de reformage photocatalytique du méthanol à 50 vol.%. De ce fait, la vitesse de production d'hydrogène du système photocatalytique n'est pas responsable d'une diminution des performances de la PEMFC. La tension obtenue au cours du temps est reportée sur la Figure 5.11. Ces données sont comparées avec la tension obtenue sous hydrogène pur issu de l'électrolyse de l'eau, dans les mêmes conditions opératoires.

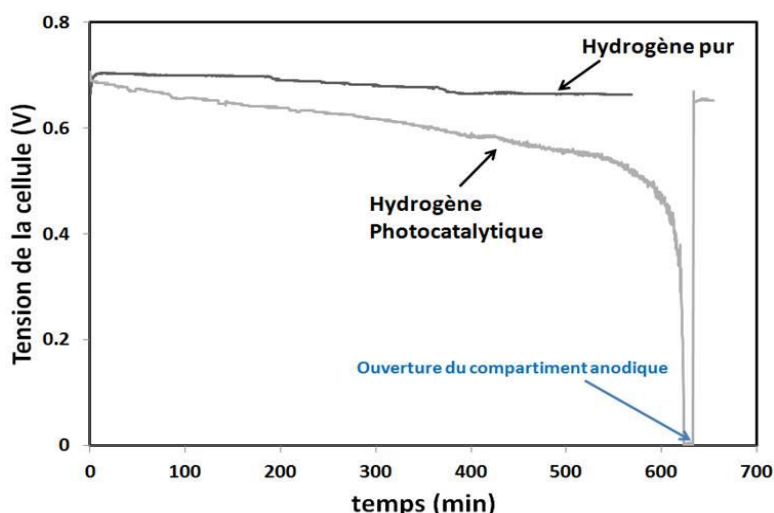


Figure 5.11 : Comparaison d'un fonctionnement *dead-end mode* via de l'hydrogène pur et photocatalytique via le reformage du méthanol (50 vol.%) à 0,3 A maintenu sous 1,1 bar, PEMFC avec Pt à l'anode, système photocatalytique B

La tension de la pile diminue progressivement au cours du temps quel que soit l'hydrogène utilisé. La tension chute plus rapidement pour l'hydrogène produit par photocatalyse ($200 \mu\text{V} \cdot \text{min}^{-1}$) que pour l'hydrogène pur ($80 \mu\text{V} \cdot \text{min}^{-1}$). D'autant qu'après une certaine période de temps (≈ 600 min dans ce cas), la tension de la PEMFC s'effondre pour atteindre 0 V, ce qui n'est pas le cas pour l'hydrogène pur.

Cette différence de comportement de la tension s'explique en grande partie par l'accumulation de gaz autres que l'hydrogène dans le compartiment anodique de la PEMFC. En effet, l'hydrogène issu du reformage photocatalytique du méthanol contient également du CO_2 et du méthanol. Ces espèces chimiques vont alors s'accumuler à l'anode tandis que l'hydrogène sera consommé. Ce faisant, le nombre de sites actifs disponibles pour l'oxydation de l'hydrogène va diminuer progressivement entraînant une chute de la tension délivrée par la pile à combustible. Lorsque le compartiment anodique est saturé d'impuretés, la tension de la pile s'effondre drastiquement. La réalisation d'une purge par l'ouverture et la fermeture de la vanne de sortie est alors nécessaire pour que la pile retrouve ses performances initiales. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'hydrogène pur sur la durée étudiée (≈ 10 h). Cependant, la tension de la pile chute également sous hydrogène pur, bien que plus lentement. Cette observation peut être liée à plusieurs phénomènes. D'une part, il est possible que certains gaz présents dans l'air du côté cathodique parviennent à traverser la membrane via un *crossing-over* et s'accumulent finalement dans le compartiment anodique. D'autre part, le faible courant étudié (0,3 A) ne permet pas de maintenir un état d'hydratation de la membrane suffisant pour

maintenir de bonnes performances sur de longues périodes d'utilisation. Comme décrit précédemment (chapitre 2, 5.3.3), l'état d'hydratation de la membrane est très important pour obtenir de bonnes performances via la PEMFC.

3.2.2 Mise en place de purges et énergie récupérée

La tension de la pile à combustible a été suivie sur une longue période de temps en appliquant les purges du compartiment anodique, nécessaires lors des chutes de tension. La Figure 5.12 montre le résultat obtenu sur les réactions de déshydrogénation et de reformage (50 vol.%) photocatalytique du méthanol. Le courant maintenu est de 0,3 A.

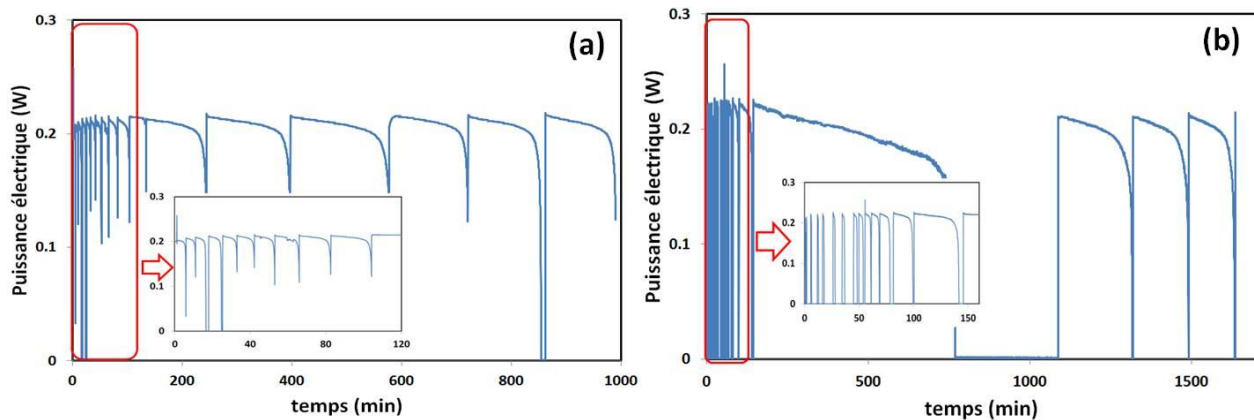


Figure 5.12 : Maintien de 0,3 A par réalisation de purges régulières pour la déshydrogénation du méthanol (a) et le reformage du méthanol à 50 vol.% (b), PEMFC avec Pt à l'anode sous 1,1 bar, système photocatalytique B

Un courant de 0,3 A, pour une tension supérieure à 0,4 V, peut être maintenu pendant différentes durées au cours de cycles de purges. Un cycle correspond à l'intervalle de temps entre deux purges successives. La réalisation de purges permet d'évacuer les impuretés présentes dans l'hydrogène issu de la photocatalyse. Si la durée des cycles est plutôt faible (≤ 30 min) au début de la transition entre le fonctionnement sous flux d'azote et le *dead-end mode*, elle augmente significativement pour atteindre des valeurs supérieures ou égales à 200 min après quelques purges.

Il est possible d'estimer la quantité d'énergie fournie par la pile à combustible au cours des cycles en suivant la relation donnée par l'Eq. 5.6. Pour le calcul, l'intervalle de temps de chaque cycle s'arrête lorsque la puissance électrique de la pile atteint 0,12 W (correspondant à une tension de 0,4 V).

$$E = \int_{t_0}^t P(t). dt$$

5.6

Avec E : quantité d'énergie récupérée pour le cycle (J)

P : Puissance électrique de la pile (W)

t : la durée du cycle (s)

La Figure 5.13 reporte les quantités d'énergie calculées pour chaque cycle. Les cycles sont numérotés par ordre chronologique d'obtention.

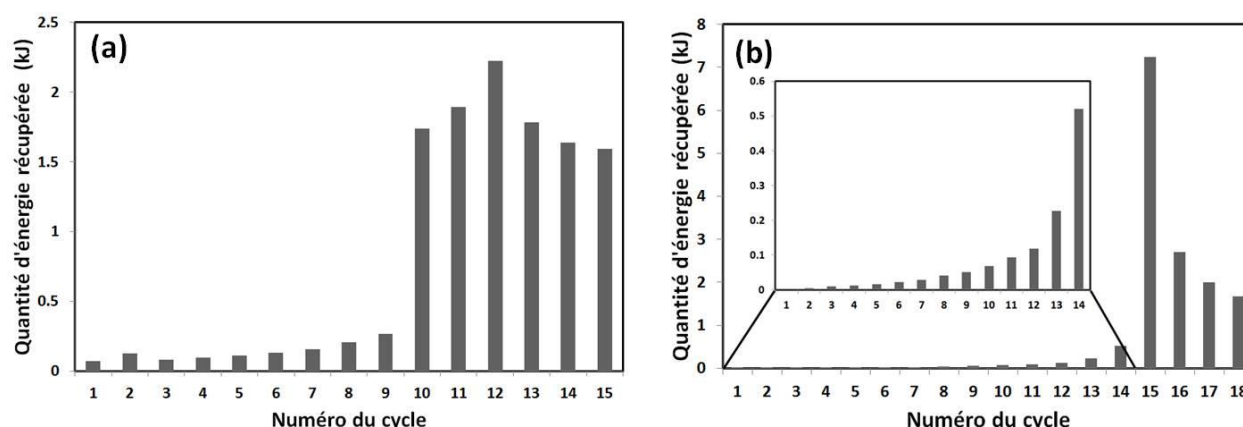


Figure 5.13 : Quantité d'énergie récupérée en fonction du cycle (pour $P \geq 0,12$ W) pour la déshydrogénation du méthanol (a) et le reformage du méthanol à 50 vol.% (b), PEMFC avec Pt à l'anode sous 1,1 bar

La quantité d'énergie récupérée augmente au cours des premiers cycles pour chaque réaction, des cycles 1 à 10 pour la déshydrogénation du méthanol et 1 à 15 pour le reformage du méthanol. Cette première série de cycles correspond à l'élimination de l'azote présent dans le montage expérimental au début de la transition entre un fonctionnement semi-ouvert sous flux d'azote et fermé (*dead-end mode*) sans gaz vecteur. Suite à ces purges, l'énergie récupérée pour chaque cycle via la réaction de déshydrogénation du méthanol a tendance à rester constante ($\approx 1,8$ kJ), tandis que cette dernière diminue au cours du temps pour le reformage du méthanol (7,3 kJ pour le cycle 15 à 1,6 kJ pour le cycle 18).

Cette évolution peut s'expliquer par les réactions photocatalytiques utilisées. La réaction de déshydrogénation du méthanol ne se fait qu'en une seule étape aboutissant à la formation de formaldéhyde et d'hydrogène. L'hydrogène étant consommé par la PEMFC, la vitesse d'accumulation du formaldéhyde dans le compartiment anodique est constante au cours du temps. Le reformage photocatalytique du méthanol se fait en trois étapes successives qui

aboutissent toutes à la formation d'une molécule d'hydrogène, et seule la dernière étape du mécanisme aboutit à la formation de CO_2 . Comme il a été identifié précédemment (chapitre 4), le ratio stœchiométrique de 3 entre l'hydrogène produit et le dioxyde de carbone met du temps à s'établir et particulièrement aux fortes concentrations en méthanol (50 vol.%). Il faut en effet une certaine période de temps pour que l'équilibre entre les trois étapes de la réaction soit atteint. Pendant cette période, la teneur en CO_2 dans le gaz photocatalytique ne cesse d'augmenter. Ce dernier va donc avoir tendance à s'accumuler de plus en plus rapidement dans le compartiment anodique de la PEMFC, diminuant ainsi l'énergie récupérée sur les cycles au cours du temps pour cette réaction.

Une expérience similaire à 0,5 A a été réalisée avec la PEMFC équipée de Pt-Ru en catalyseur du côté anodique. Ainsi, un courant de 0,5 A a été maintenu pour des tensions supérieures à 0,55 V sur plus de 3 jours successifs à partir de la réaction de déshydrogénation du méthanol, en réalisant des purges (Figure 5.14).

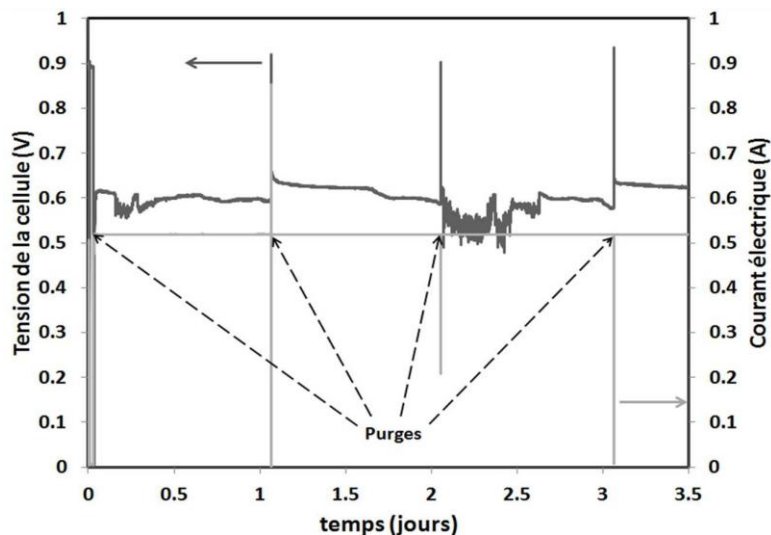


Figure 5.14 : Maintien de 0,5 A avec une tension > 0,55 V sur 3,5 jours successifs d'utilisation, PEMFC avec Pt-Ru à l'anode, déshydrogénation du méthanol, système photocatalytique B

Les faibles variations observées sur la tension de la PEMFC peuvent être attribuées au fait que la pile à combustible fonctionne sous air à la cathode. Les performances de la PEMFC deviennent alors dépendantes des conditions ambiantes, ces dernières pouvant notamment affecter la pression partielle d'oxygène présent dans l'air. Finalement, une puissance électrique de 0,3 W ($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) a été maintenue sur 3,5 jours consécutifs d'utilisation sans diminution significative des performances. Des périodes de temps supérieures à 10 heures sont régulièrement maintenues en *dead-end mode*. Ces périodes de temps sont supérieures à celles

qui ont été obtenues avec la PEMFC équipée de Pt à l'anode à 0,3 A ($\approx 3\text{h}30$, Figure 5.13). Les piles à combustible équipées de catalyseur Pt-Ru sont connues pour être plus résistantes aux différents types d'empoisonnement que peut subir une pile à combustible⁴⁹ (cf : chapitre 1, 2.). Aussi, est-il possible que cette technologie résiste plus à l'empoisonnement que la pile à combustible équipée seulement de Pt à l'anode. Au-delà de 4 jours, il devient difficile de maintenir 0,5 A avec la pile à combustible. Cette difficulté est essentiellement liée à la stabilité de la production d'hydrogène. Celle-ci a donc été étudiée.

3.2.3 Stabilité de la production d'hydrogène

La stabilité de la vitesse de production en hydrogène a été suivie sur plusieurs jours en réalisant des mesures de courant limite sous flux d'azote à 220 mV. L'évolution de la vitesse de production en hydrogène dans le système photocatalytique B, via la réaction de déshydrogénation du méthanol est donnée par la Figure 5.15.

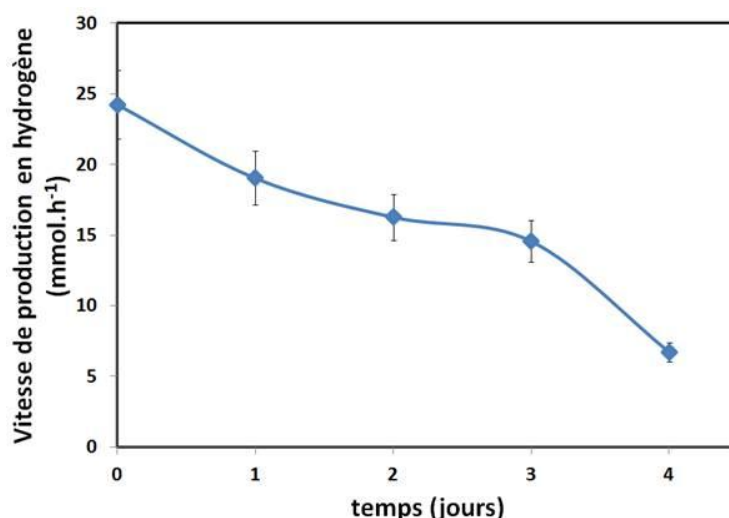


Figure 5.15 : Vitesse de production en hydrogène identifiée via la PEMFC (Pt à l'anode) sous flux d'azote au cours du temps, à 220 mV maintenu, déshydrogénation du méthanol, système photocatalytique B

La vitesse diminue après le premier jour, passant ainsi de 24 mmol.h^{-1} à 19 mmol.h^{-1} . Cette dernière se stabilise autour de 16 mmol.h^{-1} pendant les deux jours suivants, puis chute significativement après 4 jours d'expérience (6 mmol.h^{-1}).

Il a été identifié qu'après 4 jours d'expérience, seul 5 % massique du photocatalyseur Pt/TiO₂ reste en suspension dans la phase liquide, le reste du photocatalyseur ayant décanté au fond des réacteurs photocatalytiques. La diminution de la vitesse de production en hydrogène

serait donc liée à une mauvaise agitation du milieu réactionnel, la pompe ne possédant pas un débit suffisant pour maintenir le photocatalyseur en suspension sur de longues périodes d'utilisation.

3.3 Comparaisons des performances et rendement

3.3.1 Comparaisons des courbes de polarisation

Les performances de la pile à combustible sur l'ensemble de sa gamme de courant ont été comparées entre l'hydrogène pur et l'hydrogène photocatalytique à partir des courbes de polarisation de cette dernière. La pression en gaz dans le compartiment anodique de la PEMFC, a été maintenue à 1,1 bar dans les deux cas. Les courbes de polarisation comparées dans cette partie ont été obtenues le même jour. Les deux types de pile à combustible, avec catalyseur Pt et Pt-Ru à l'anode, ont été étudiés. Pour les courants supérieurs à 1,0 A, la vitesse de consommation de l'hydrogène par la PEMFC est supérieure à la vitesse de production en hydrogène par le système photocatalytique, presque trois fois supérieure pour un courant de 3,0 A. Aussi, l'hydrogène accumulé a tendance à être rapidement consommé à de tels courants. Pour cette raison, il est difficile de maintenir ces courants sur de longues périodes (> 5 min).

La Figure 5.16 montre les courbes de polarisation obtenues sur la pile à combustible équipée de platine en catalyseur à l'anode, ainsi que les courbes de puissance correspondantes. La production d'hydrogène par photocatalyse est issue de différentes réactions photocatalytiques telles que la déshydrogénation du méthanol, le reformage du méthanol (50 vol.%) et la déshydrogénation de l'éthanol.

Quelle que soit la réaction photocatalytique utilisée pour la production d'hydrogène, les performances obtenues sous hydrogène photocatalytique sont très proches de celles obtenues sous hydrogène pur. Toutefois, une différence apparaît pour des courants supérieurs à 1,5 A. Cette différence peut être liée à plusieurs phénomènes.

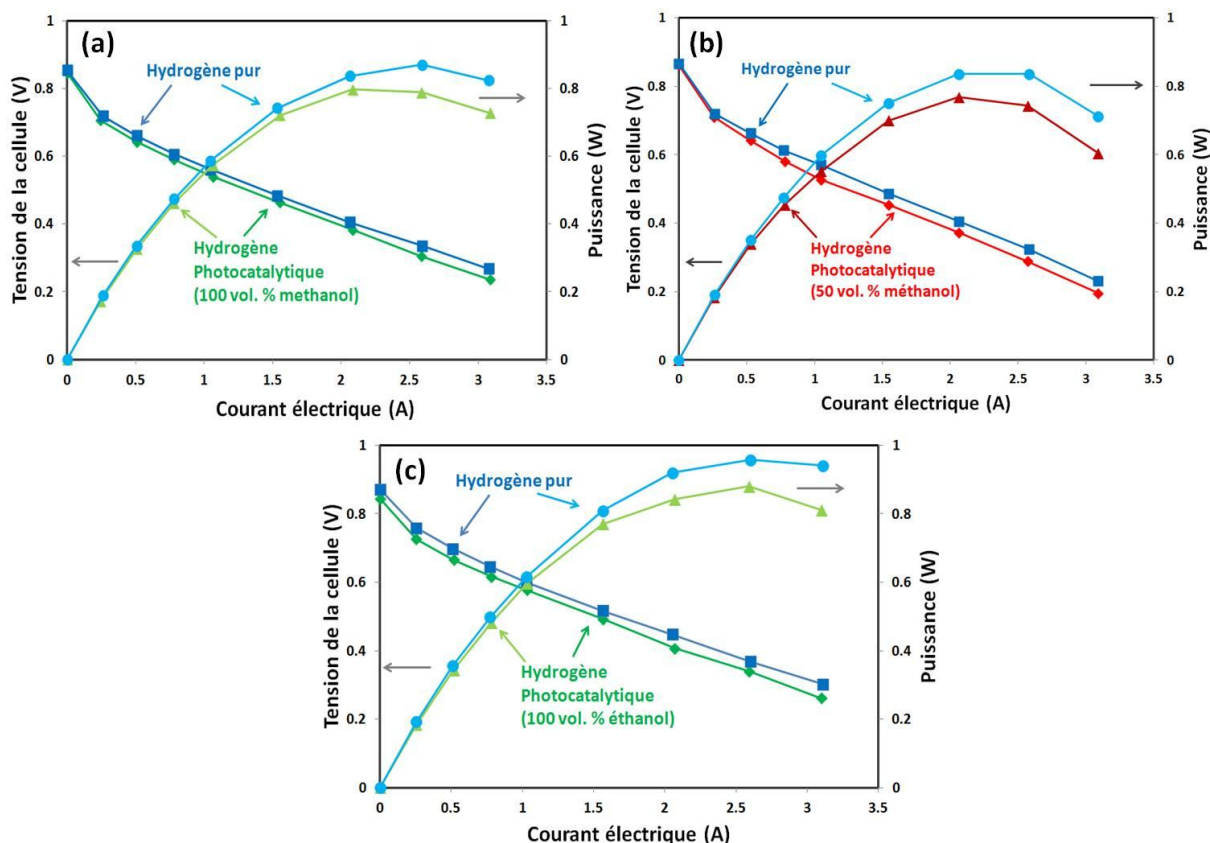


Figure 5.16 : Comparaison entre les performances obtenues sous hydrogène pur et photocatalytique en déshydrogénation (a) et reformage (b) du méthanol et en déshydrogénation de l'éthanol (c) pour la PEMFC avec catalyseur de Pt à l'anode, 1,1 bar

D'une part, la dilution de l'hydrogène produit par photocatalyse dans les impuretés issues de la réaction peut conduire à une diminution de la tension obtenue aux plus forts courants. D'autre part, les espèces telles que le méthanol et les aldéhydes sont susceptibles de subir un phénomène de « *cross-over* » de la membrane, abaissant de ce fait les performances obtenues. Ce dernier phénomène semble toutefois limité, puisque la réaction de reformage photocatalytique du méthanol qui contient seulement des traces d'aldéhydes et des concentrations de méthanol inférieures à la déshydrogénation (6,2 % contre 12,2 % molaire) dans la phase gazeuse, affiche des performances similaires aux autres réactions photocatalytiques. Inversement cette réaction qui produit du CO_2 et affiche des performances similaires aux autres, montre que le CO_2 ne semble pas subir de phénomène de « *reverse water-gas shift* ». La plus forte densité de courant étudiée ($120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 20°C) demeure toutefois bien plus faible que celle où ce type de phénomène peut intervenir ($> 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 65°C)^{53,54,60}. Il est peu probable que l'hydratation de la PEMFC soit en cause dans cette étude,

puisque la PEMFC a subi le processus de conditionnement sous hydrogène pur peu de temps avant l'obtention de ces résultats.

Une étude similaire a été réalisée sur la PEMFC équipée de catalyseur Pt-Ru dans le compartiment anodique. Les performances obtenues pour les réactions de déshydrogénation et de reformage du méthanol sont données sur la Figure 5.17.

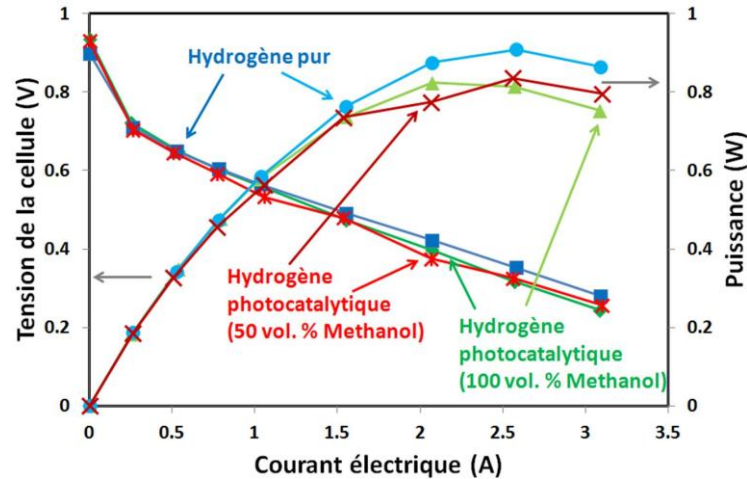


Figure 5.17 : Comparaison entre les performances obtenues sous hydrogène pur et photocatalytique en déshydrogénation et reformage du méthanol pour la PEMFC avec catalyseur de Pt-Ru à l'anode, 1,1 bar

Comme précédemment, pour l'autre technologie de PEMFC, les performances obtenues sont similaires à celles obtenues sous hydrogène pur et s'en éloignent pour des courants supérieurs à 1,5 A. Aucune différence significative n'est identifiable dans ces conditions de fonctionnement entre la pile à combustible équipée de platine en catalyseur à l'anode et la pile à combustible équipée de platine-ruthénium. Or, comme décrit précédemment, ces deux catalyseurs présentent des résistances différentes à l'empoisonnement des PEMFC. Aussi, la diminution des performances aux plus forts courants semble donc plutôt être liée à la dilution de l'hydrogène dans l'alcool et les sous-produits de la photocatalyse présents dans la phase gazeuse, qu'à un éventuel empoisonnement de la PEMFC.

En définitive, les performances obtenues par photocatalyse sont similaires à celles obtenues sous hydrogène pur pour des courants inférieurs ou égal à 1,5 A. Des étapes de purification du gaz semblent toutefois nécessaires pour maintenir de bonnes performances aux plus forts courants d'utilisation. Aucun effet d'empoisonnement ne semble être détecté sous ces conditions d'utilisation, à 20°C sous 1,1 bar dans le compartiment anodique.

3.3.2 Rendement global

Le rendement global (Eq. 5.4 et 5.5) du système photocatalytique B a été déterminé. La puissance totale des lampes UV entre 300 et 400 nm est de 6,29 W correspondant à un flux de photons total de 68,3 mmol.h⁻¹ (Tableau 5.2). Le Tableau 5.4 reporte les tensions correspondantes aux puissances électriques nominales qu'il est possible de maintenir sur une longue durée (> 1 h) pour les deux technologies de PEMFC, ainsi que leurs rendements globaux. La puissance nominale est obtenue pour un courant de 1,0 A.

Le rendement global théorique est déterminé comme précédemment à partir de l'Eq. 5.5. Comme déterminé précédemment, le courant limite obtenu pour la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol est de 1,3 A, correspondant à une vitesse de production en hydrogène de 24,2 mmol.h⁻¹. Le rendement quantique pour le système B, quel que soit le type de PEMFC utilisé, est donc de 35,4 %. Ce dernier est plus faible que celui obtenu avec le système photocatalytique A à 37,6 %, indiquant que plus le système photocatalytique est important, plus il est difficile d'utiliser correctement l'ensemble des photons fournis par les lampes. Le rendement thermodynamique de la PEMFC ne change pas pour les deux technologies de PEMFC puisque la réaction électrochimique est la même. Ce dernier reste donc de 83 %. Le rendement faradique est supposé égal à 99 %.

Tableau 5.4 : Rendements globaux expérimentaux et théoriques pour les deux technologies de PEMFC avec le système photocatalytique B, à 1,0 A

Catalyseur à l'anode	Pt	Pt-Ru
Tension (V)	0,58	0,49
$\eta_{\text{global exp.}}$ (%)	9,2	7,8
$\eta_{\text{quantique}}$ (%)	35,4	35,4
$\eta_{\text{thermo.}}$ (%)	83	83
$\eta_{\text{volt.}}$ (%)	47,2	39,8
$\eta_{\text{f.}}$ (%)	99	99
$\eta_{\text{global th.}}$ (%)	13,7	11,6

Les rendements globaux expérimentaux et théoriques de la PEMFC équipée de Pt en catalyseur est plus élevé (9,2 % et 13,7 %) que pour la technologie avec Pt-Ru (7,8 % et 11,6 %). La différence obtenue sur le rendement voltaïque de la PEMFC avec Pt en catalyseur à l'anode est plus élevée (47,2 %) que celui obtenu pour la pile équipée de Pt-Ru (39,8 %). Le rendement sur le potentiel semble donc être à l'origine des différences obtenues entre les deux technologies de PEMFC. Les rendements globaux expérimentaux obtenus pour les deux

technologies de PEMFC sont plus faibles avec le système photocatalytique B que ceux qui avaient été obtenus avec le système photocatalytique A (13 %).

Si aucun processus de dégradation irréversible de l'assemblage membranaire ne semble détecter sous hydrogène photocatalytique, une investigation plus minutieuse a été portée à l'évolution de l'état de santé de la PEMFC.

3.4 Etat de santé et empoisonnement

Finalement, une étude sur l'évolution des performances de la pile à combustible tout au long des périodes d'alimentation sous hydrogène photocatalytique, a été réalisée. L'objectif étant de détecter tout empoisonnement éventuel de la pile à combustible au cours de son utilisation.

3.4.1 Etat de santé des piles à combustible

Des courbes de polarisation ont été réalisées sous hydrogène pur à 1,5 bar régulièrement au cours de l'utilisation des PEMFC. La PEMFC subit, avant chaque courbe de polarisation, un processus de conditionnement, comme décrit précédemment (cf chapitre 2, 5.3.3). La Figure 5.18 montre les courbes de polarisation obtenues pour la PEMFC équipée de Pt en catalyseur à l'anode sur une période de 9 mois, ce qui représente plus de 2700 h de couplage entre les photoréacteurs et la pile, ainsi que pour la PEMFC avec Pt-Ru à l'anode sur 1 mois (300 h de couplage).

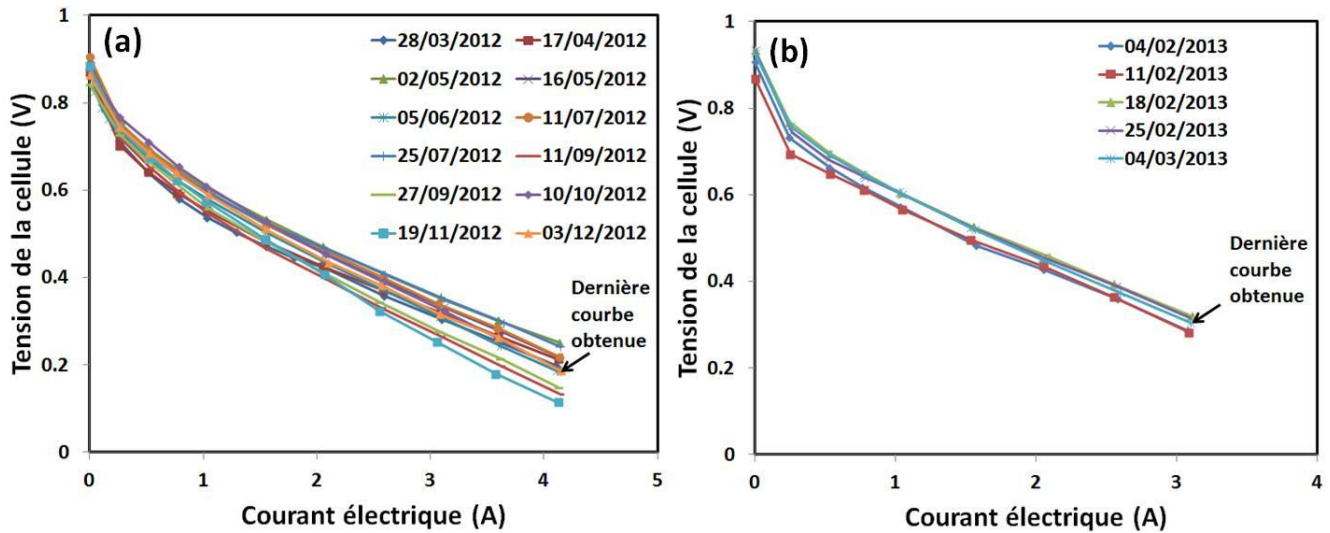


Figure 5.18 : Suivi des courbes de polarisation sur 9 mois pour la PEMFC avec catalyseur de Pt à l'anode (a) et sur 1 mois pour la PEMFC avec catalyseur de Pt-Ru à l'anode (b), à 1,5 bar sous hydrogène pur

Les performances de la pile à combustible varient en fonction de la date à laquelle la courbe de polarisation a été réalisée. Toutefois, il n'y a pas de diminution régulière, au cours du temps, des performances de la pile. Aussi, la toute dernière courbe de polarisation obtenue ne montre pas les plus faibles performances pour les deux technologies de PEMFC. La Figure 5.19 reporte les OCV et les résistances de polarisation obtenues sous ces conditions, pour la PEMFC avec Pt à l'anode, au cours du temps. La résistance de polarisation est déterminée à partir de la pente des courbes de polarisation entre 1,0 et 4,0 A.

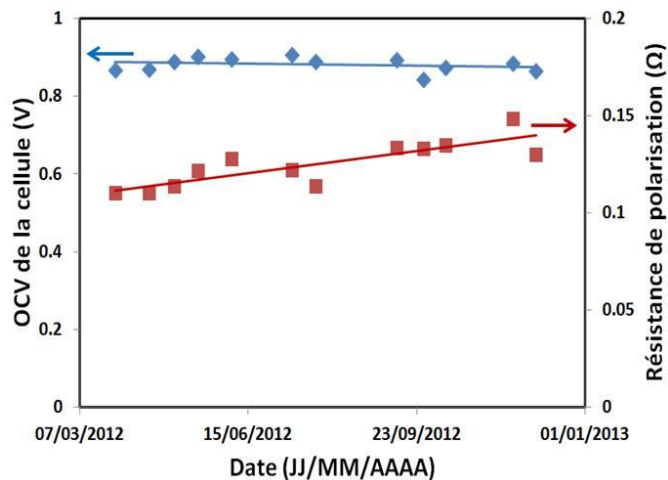


Figure 5.19 : Tension à courant nul (OCV) et résistance de polarisation en fonction du temps, PEMFC avec Pt à l'anode, à 1,5 bar sous hydrogène pur

La tension à courant nul (OCV) ne semble pas varier au cours du temps. La résistance de polarisation présente une légère augmentation au cours du temps de fonctionnement, passant ainsi de $0,11 \Omega$ à $0,13 \Omega$. Cette augmentation demeure toutefois peu significative et peut être reliée à un processus de vieillissement de l'assemblage membranaire indépendant de la photocatalyse.

Ainsi, il ne semble pas y avoir d'empoisonnements irréversibles de la PEMFC liés à l'impureté de l'hydrogène produit par photocatalyse. Cela est en bon accord avec le fait qu'aucune espèce susceptible de présenter un risque d'empoisonnement irréversible de la PEMFC n'a été détectée dans le gaz produit par photocatalyse, précédemment. L'évolution des performances de la pile à combustible au cours de son utilisation, semblerait plus corrélée avec des variations climatiques au cours du temps, susceptibles d'affecter la cathode.

L'évolution des performances de la pile à combustible au cours d'une expérience de couplage a également été réalisée. La Figure 5.20 montre l'évolution des courbes de polarisation après plusieurs jours de couplage successifs sous hydrogène photocatalytique, ainsi que les courbes de polarisation obtenues juste avant et juste après l'expérience, sous hydrogène pur. La réaction correspond à la déshydrogénation photocatalytique du méthanol.

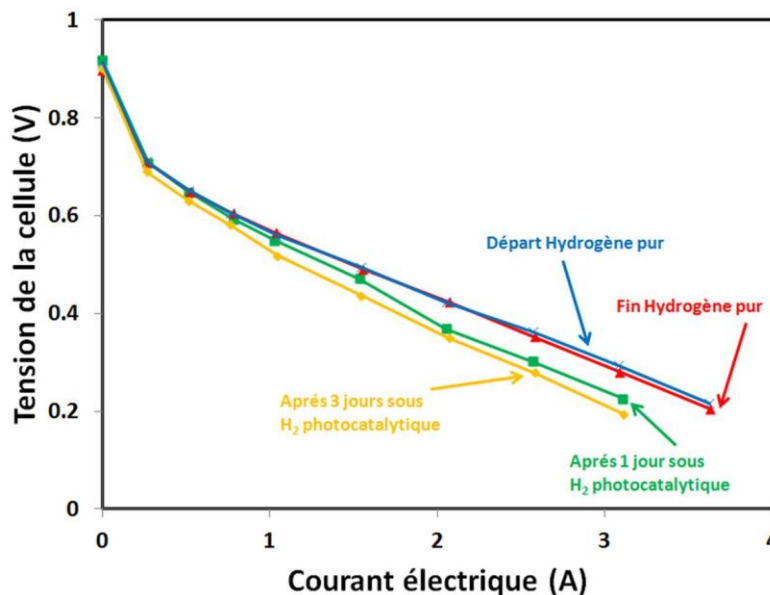


Figure 5.20 : Evolution des performances après plusieurs jours de couplage continu avec le système photocatalytique B (déshydrogénation méthanol), PEMFC avec Pt-Ru à l'anode, sous 1,1 bar

Les courbes de polarisation réalisées en début et en fin d'expériences sous hydrogène pur présentent des performances similaires. Toutefois, les performances sous hydrogène

photocatalytique après 1 jour de couplage sont plus faibles que celles obtenues sous hydrogène pur. Après 3 jours de couplage sous hydrogène photocatalytique, les performances ont légèrement diminué vis-à-vis de celles obtenues après 1 jour de couplage.

S'il n'existe pas d'empoisonnement irréversible, il semble toutefois que le gaz produit par photocatalyse entraîne un empoisonnement réversible de la PEMFC au cours de son utilisation. N. Nacchiappan *et al.*⁵⁰ ont mis en évidence un empoisonnement réversible de l'assemblage membranaire par le méthanol au cours du temps (sur 150 min) sous une concentration de seulement 10 ppm de méthanol dans l'hydrogène, sur une PEMFC avec Pt-Ru en catalyseur dans le compartiment anodique et sous des densités de courant comprises entre 0 et 1400 mA.cm⁻². Aussi, la présence de méthanol et de formaldéhyde dans la phase gaz peut être responsable de cet empoisonnement réversible de la PEMFC.

En définitive, aucun empoisonnement irréversible de la PEMFC, lié à la présence d'impureté dans l'hydrogène produit par photocatalyse n'a été détecté. Le méthanol et les sous-produits présents dans la phase gazeuse peuvent toutefois abaisser les performances de la PEMFC au cours de son utilisation.

3.4.2 Impact des sous-produits

Comme décrit précédemment, il semblerait que la présence de sous-produits n'entraîne pas un empoisonnement irréversible de la pile à combustible, mais puisse affecter ses performances au cours de l'utilisation de l'hydrogène photocatalytique. Le montage expérimental entre la pile à combustible et l'électrolyseur décrit dans le chapitre 2 (Figure 2.11), a été utilisé pour suivre l'évolution des spectres d'impédance en présence de différents composés qu'il est possible de retrouver en photocatalyse. Le bulleur a contenu de l'eau déminéralisée, du méthanol pur et une solution de formaldéhydes stabilisé au méthanol dans l'eau (Sigma-Aldrich, 37% CH₂O, 10-15% CH₃OH, H₂O). L'hydrogène pur produit par électrolyse de l'eau a alors bullé dans les différentes solutions, afin d'établir un équilibre de ces espèces dans la phase gaz vis-à-vis de leur pression de vapeur saturante. L'hydrogène alimente ainsi directement la PEMFC pendant une heure à 2 A avant de réaliser les spectres d'impédance aux différents points de fonctionnement (1 A, 2 A et 3 A). La Figure 5.21 montre les différents spectres d'impédance obtenus.

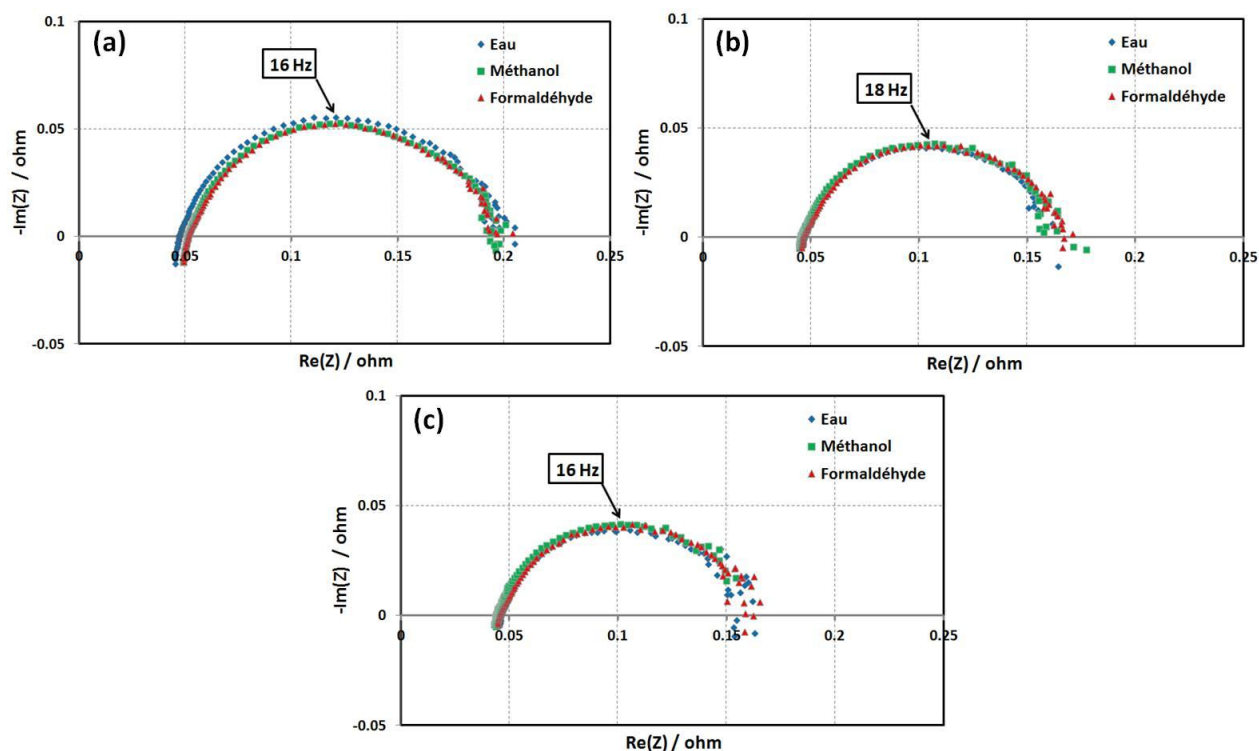


Figure 5.21 : Spectres d'impédance pour différents points de fonctionnement à 1 A (a), 2 A (b) et 3 A (c), avec bullage de l'hydrogène pur dans les solutions à 1,5 bar, PEMFC avec Pt-Ru à l'anode

Quel que soit le point de fonctionnement, il n'y a pas de différence entre les spectres d'impédance obtenus pour les différentes solutions. Le Tableau 5.5 récapitule l'ensemble des paramètres d'impédance utilisés pour modéliser ces spectres d'impédance.

Les paramètres obtenus à un même point de fonctionnement, avec les différentes solutions sont tous équivalents. La présence de méthanol et celle du formaldéhyde ne semblent pas affecter les performances de la PEMFC sur de courtes périodes d'utilisation (< 2 h). Il faudrait toutefois mener l'étude sur de plus longues périodes de temps pour pouvoir réellement conclure sur le rôle du méthanol et du formaldéhyde sur les performances de la PEMFC.

Tableau 5.5 : Identification des paramètres du modèle d'impédance pour les différentes solutions

	I = 1A (E = 0,49 V)			I = 2A (E = 0,33 V)			I = 3A (E = 0,27 V)		
Bulleur	H ₂ O	CH ₃ OH	HCHO	H ₂ O	CH ₃ OH	HCHO	H ₂ O	CH ₃ OH	HCHO
R ₁ (10 ⁻³ Ω)	10.4	9.9	10.2	7.5	6.3	6.9	6.3	5.0	7.8
R ₂ (10 ⁻² Ω)	4.7	5.1	5.1	4.7	4.6	4.7	4.7	4.4	4.6
R ₃ (10 ⁻² Ω)	9.7	9.4	9.4	7.3	7.3	7.3	6.6	6.4	7.1
C(10 ⁻² F)	7.0	7.0	6.7	8.0	7.5	6.8	7.0	7.3	6.7
t(10 ⁻² s)	7.2	8.1	7.3	7.0	5.6	5.7	5.2	3.2	6.3
A(10 ⁻² Ω)	4.1	3.8	3.6	3.3	3.5	3.6	3.5	3.6	3.5

L'effet du méthanol sur la PEMFC a été suivi en particulier. Les piles à combustible de type DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) sont des technologies très proches des PEMFC (cf chapitre 1, 2). Aussi, il est possible d'alimenter directement une PEMFC avec du méthanol. La Figure 5.22 montre une courbe de polarisation obtenue avec la PEMFC équipée de catalyseur Pt-Ru à l'anode, alimentée directement en méthanol.

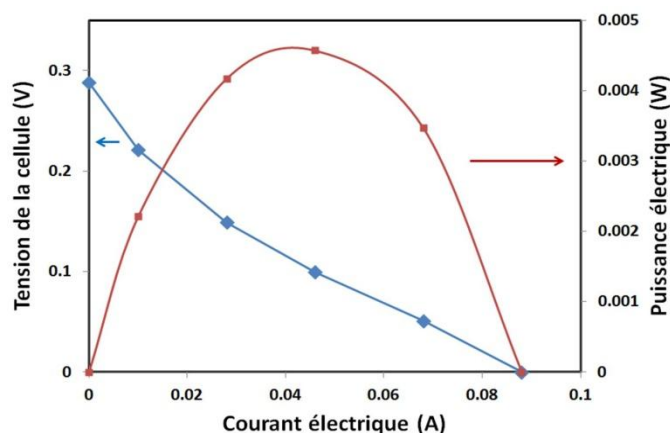


Figure 5.22 : Courbe de polarisation de la PEMFC (Pt-Ru à l'anode) directement alimentée en méthanol (fonctionnement de type DMFC à 50 vol.% en méthanol)

Les performances de la PEMFC sont significativement plus faibles lorsque le méthanol est utilisé directement en tant que combustible, à la place de l'hydrogène. Ainsi, la puissance nominale de la PEMFC obtenue sous méthanol est de 4,5 mW (0,1 V) contre 800 mW (0,32 V) sous hydrogène photocatalytique. Le rendement global défini par l'Eq. 5.5 est déterminé dans chaque cas. Le Tableau 5.6 reporte le rendement de la pile à combustible à sa puissance

nominale, lorsque cette dernière fonctionne sous hydrogène pur et sous méthanol. Le rendement faradique de la PEMFC sous hydrogène photocatalytique est supposé équivalent à 99 %. Les phénomènes de « *crossing over* » du méthanol abaissent le rendement faradique de l'ordre de 45 % (Tableau 1.6).

Tableau 5.6 : Rendement de la pile à combustible sous sa puissance nominale pour différents combustibles utilisés dans la PEMFC équipée de Pt-Ru à l'anode

Combustible	Hydrogène photocatalytique (système B)	Méthanol
$\eta_{\text{quantique}}(\%)$	35,4	-
$\eta_{\text{thermo.}}(\%)$	83	97
$\eta_{\text{volt.}}(\%)$	26	8,3
$\eta_{\text{f.}}(\%)$	99	45
$\eta_{\text{global}}(\%)$	7,6	3,6

Le rendement de la pile à combustible est plus important lorsque cette dernière est alimentée via l'hydrogène photocatalytique que directement en méthanol. Toutefois, la PEMFC équipée de Pt-Ru est capable d'utiliser le méthanol pour produire de l'électricité. Ce processus est certainement responsable des plus longues durées de maintien d'un courant obtenu avec cette PEMFC (Figure 5.14). Les performances de la pile à combustible avant et après l'utilisation du méthanol ont été suivies sous hydrogène pur (Figure 5.23).

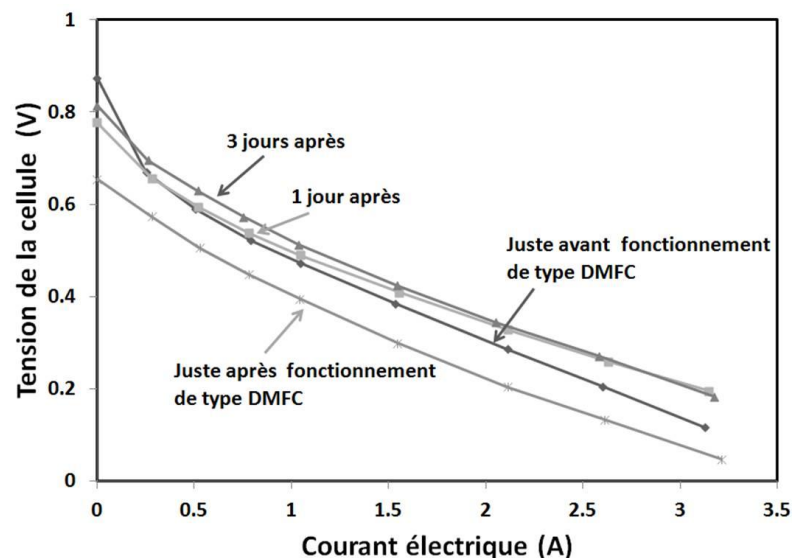


Figure 5.23 : Courbes de polarisation obtenues sous hydrogène pur (1,5 bar) avant et après le fonctionnement de type DMFC avec la PEMFC, Pt-Ru à l'anode

La courbe de polarisation obtenue juste après l'expérience avec le méthanol présente des performances plus faibles que la courbe de polarisation initiale de la pile. Toutefois, après quelques jours de repos pour la PEMFC (à l'air), les performances obtenues sont aussi bonnes que les performances initiales. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de N. Nachiappan *et al.*⁵⁰. En effet, en présence de méthanol les performances de la pile à combustible ont tendance à diminuer. Toutefois, l'utilisation d'hydrogène pur, après quelques jours de repos à l'air, permet à la PEMFC de retrouver ses performances initiales.

La présence de méthanol a tendance à diminuer les performances de la pile à combustible. De nombreux phénomènes tels que le « *cross over* » du méthanol à travers la membrane peuvent en être responsables. Cependant, il est possible de retrouver les performances initiales de la pile à combustible par son alimentation sous hydrogène pur. Aussi, aucun empoisonnement irréversible de la PEMFC n'a été détecté, en bon accord avec les résultats précédents sur l'hydrogène photocatalytique contenant du méthanol.

4 Validation sous irradiation solaire

Finalement, le système de couplage a été directement exposé au rayonnement solaire. Le montage expérimental du couplage n'est pas différent de ce qui avait été effectué précédemment (Figure 5.3), si ce n'est que les lampes sont remplacées par le rayonnement solaire. La Figure 5.24 schématise le système photocatalytique utilisé.

Le système photocatalytique est constitué de 4 photoréacteurs reliés entre eux comme précédemment, en ce qui concerne la circulation des phases liquide et gaz. Un panneau recouvert de papier aluminium est utilisé pour orienter le rayonnement solaire sur les photoréacteurs. Deux expériences se sont déroulées pendant des journées ensoleillées sur Grenoble. La concentration en photocatalyseur dans les réacteurs photocatalytiques est de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ (Pt/TiO₂) à 1,0 pds. % en platine. La réaction est la déshydrogénation photocatalytique du méthanol. Le platine est déposé par photodépôt au cours des expériences grâce au rayonnement solaire.

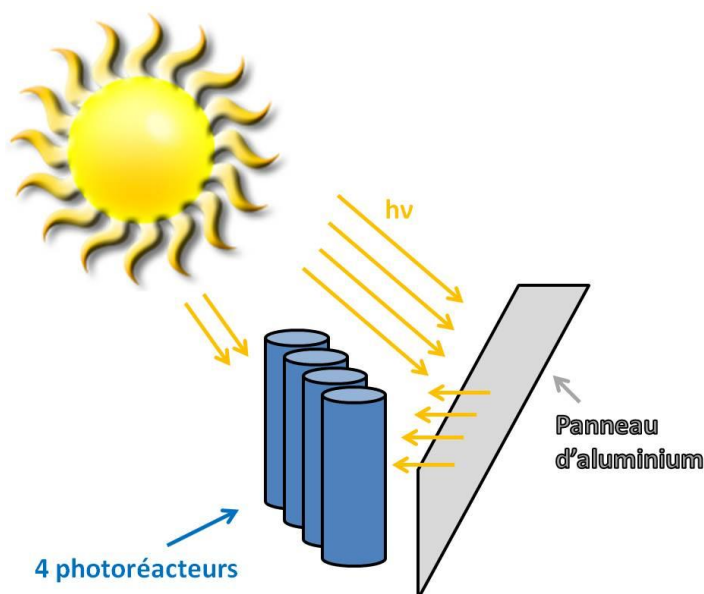


Figure 5.24 : système photocatalytique sous irradiation solaire constitué de 4 photoréacteurs et d'un panneau d'aluminium

La puissance d'irradiation solaire est mesurée via un radiomètre (VLX-3W) équipé d'une cellule photoélectrique centrée à 365 nm (CX-365, 355-375 nm). Si ce système est plus compact et aisé à manipuler, il ne permet pas de mesurer l'ensemble des photons efficaces pour le photocatalyseur (entre 300 et 400 nm). Toutefois, il permet d'obtenir une estimation de l'évolution du rayonnement solaire au cours de la journée. Le montage expérimental est entièrement disposé sur une plaque permettant de la faire pivoter pour que le panneau d'aluminium soit constamment orienté face au soleil. Les expériences débutent à 11h00 et sont stoppées vers 17h00.

La pile à combustible subit un processus de conditionnement avant le début des expériences (cf : chapitre 2, 5.3.3). Les photoréacteurs sont purgés sous hélium (20 mL.min^{-1}) pendant 30 min afin d'éliminer l'oxygène présent, tandis que les photoréacteurs sont cachés du soleil. Le flux d'hélium est alors coupé et les photoréacteurs sont exposés au rayonnement solaire. L'hydrogène produit alimente ainsi directement la PEMFC équipée de catalyseur Pt-Ru à l'anode. La Figure 5.25 montre le courant et la tension obtenus pour la PEMFC lors du premier jour d'expérience. La courbe noire représente le courant électrique moyenné.

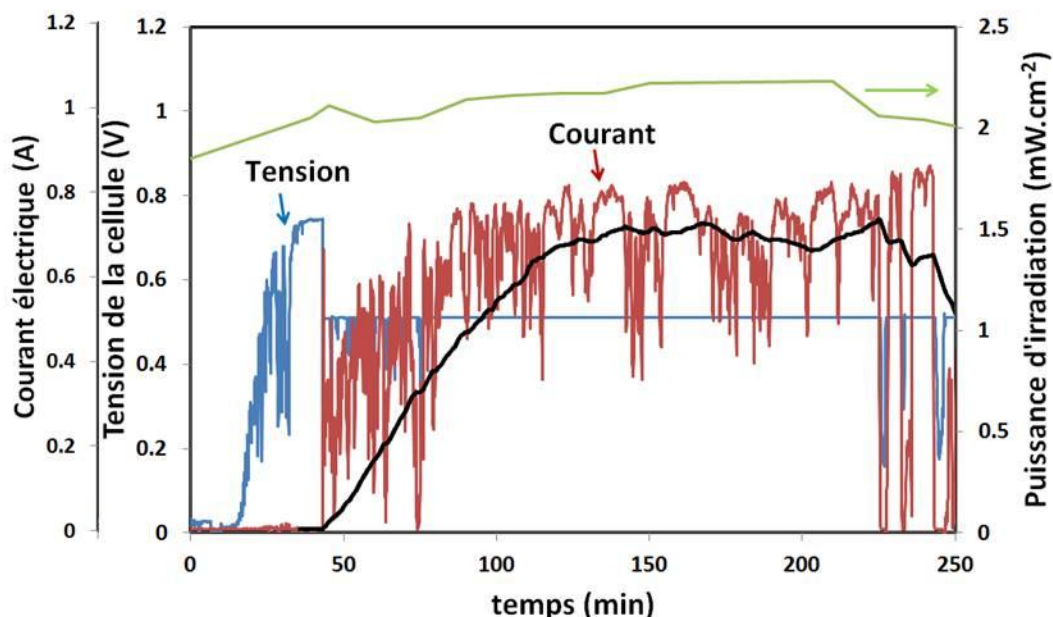


Figure 5.25 : Tension et courant électrique de la PEMFC avec Pt-Ru à l'anode, ainsi que puissance d'irradiation solaire au cours du temps (jour 1), déshydrogénation du méthanol (1,2 L), 1,0 bar

La puissance d'irradiation solaire est constante au cours des expériences de l'ordre de $2,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm. La pile à combustible est maintenue à un courant nul, jusqu'à ce que la valeur de l'O.C.V. se stabilise. L'O.C.V. est obtenue à 0,74 V au bout d'une quarantaine de minutes. La tension de la pile à combustible est alors fixée à 0,5 V (potentiostatique). Le courant augmente progressivement au cours des 100 premières minutes de l'expérience, avant de se stabiliser autour de 0,7 A, soit 0,35 W. Cette augmentation correspond à la période de temps nécessaire à la réalisation complète du photodépôt et à l'équilibrage de la concentration en hydrogène dans la phase gaz. Le système photocatalytique B avait permis de maintenir un courant de 1,0 A, correspondant à une tension de 0,5 V. Les conditions opératoires liées à l'utilisation de la pile à combustible en extérieur peuvent être responsables de la différence obtenue sur les performances de la PEMFC. En effet, si cette dernière est maintenue aux alentours des 20°C en laboratoire (climatisation), son fonctionnement en milieu extérieur peut entraîner une élévation de température, affectant ses performances (état d'hydratation,...). Le courant électrique est également très bruité du fait d'une utilisation en milieu extérieur. La présence de vent va régulièrement affecter le côté cathodique de la PEMFC.

La Figure 5.26 présente les résultats obtenus lors d'une seconde journée sous irradiation solaire réalisée 15 jours après la première expérience. L'O.C.V. obtenue est ici de 0,72 V tandis que le courant à 0,5 V est stable aux alentours de 0,6 A. Les performances obtenues sont plus

faibles que celles qui avaient été obtenues précédemment, toutefois, le courant électrique est également plus bruité que lors de l'expérience précédente.

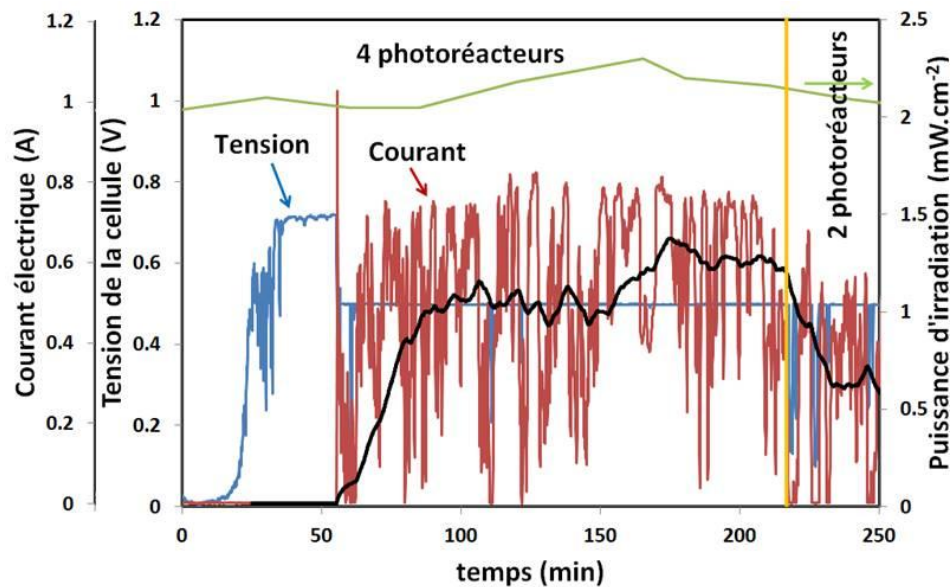


Figure 5.26 : Tension et courant électrique de la PEMFC avec Pt-Ru à l'anode, ainsi que puissance d'irradiation solaire au cours du temps (jour 2), avec un système photocatalytique de 4, puis 2 photoréacteurs, déshydrogénation du méthanol (1,0 L), 1,0 bar

Après 220 min d'expérience, deux des quatre photoréacteurs sont masqués à la lumière solaire. Le courant obtenu à 0,5 V se stabilise alors à 0,3 A. La puissance électrique passe de 0,3 W (4 photoréacteurs : 364 cm²) à 0,15 W (2 photoréacteurs : 182 cm²). La puissance électrique de notre système est donc directement proportionnelle à la surface optique irradiée des photoréacteurs. Il est donc possible d'obtenir de meilleures performances avec ce système photocatalytique sous une irradiation solaire plus importante ou avec une surface optique plus importante. Il faudrait ainsi une surface optique totale de 607 cm² pour obtenir les performances optimales de la PEMFC à 0,5 V, soit 1,0 A.

En définitive une puissance de 0,35 W a été maintenue pendant plusieurs heures sous irradiation solaire, en exposant 364 cm² de surface optique des photoréacteurs. La puissance électrique du montage expérimental en fonction de la surface optique des photoréacteurs est donc de 1 mW.cm⁻².

5 Conclusion sur le couplage

Cette partie a permis de démontrer qu'il était possible d'alimenter directement une pile à combustible via de l'hydrogène produit par photocatalyse, sans étapes préalables de purification. Ainsi les montages expérimentaux utilisés ont permis la conversion de 9 à 13 % de la puissance du rayonnement UV directement en puissance électrique.

Quelle que soit la réaction photocatalytique utilisée pour produire l'hydrogène, déshydrogénation du méthanol, de l'éthanol, ou reformage du méthanol, les performances de la PEMFC obtenues sous hydrogène photocatalytique et hydrogène pur sont similaires. Ces dernières sont identiques pour des courants inférieurs ou égaux à 1,5 A (60 mA.cm^{-2}), et la puissance maximale atteinte est approximativement de 0,8 W pour l'hydrogène photocatalytique contre 0,9 W pour l'hydrogène pur, correspondant à une densité de courant de 100 mA.cm^{-2} (2,5 A).

Cependant, l'hydrogène issu de la photocatalyse n'est pas pur. En effet, il contient de nombreuses impuretés, en fonction des conditions utilisées lors de sa fabrication. Ainsi, les aldéhydes représentent les principaux sous-produits lors des réactions de déshydrogénation d'alcools, tandis que le CO_2 est majoritaire pour les réactions de reformage d'alcools. En plus de ces sous-produits, l'hydrogène contient également une partie de l'alcool utilisé pour sa production. L'accumulation de ces impuretés dans le compartiment anodique au cours du temps, va conduire à une diminution du potentiel de la PEMFC lors de fonctionnements en *dead-end mode* (fermés). Malgré ce phénomène, un courant de 0,5 A a été maintenu avec une PEMFC équipée de Pt-Ru en catalyseur à l'anode, à une tension supérieure à 0,55 V sur plus de 3 jours successifs d'utilisation, en réalisant les purges adéquates du compartiment anodique. Dans les conditions d'utilisation de la PEMFC (à des densités de courant inférieures à 120 mA.cm^{-2}), aucun empoisonnement irréversible n'a été détecté après plus de 2700 h d'utilisations réparties sur 9 mois.

Finalement, une expérience réalisée directement sous irradiation solaire a permis de maintenir une puissance électrique de 0,35 W pendant plusieurs heures, en exposant une surface optique totale des photoréacteurs de 364 cm^2 .

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de mettre en place et de tester un système couplant une production d'hydrogène par photocatalyse et une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC). Pour ce faire, plusieurs photocatalyseurs ont été élaborés et testés en production d'hydrogène.

Une méthode de synthèse hydrothermale a été utilisée pour préparer différents types de photocatalyseurs TiO_2 . Ainsi, différents paramètres tels que le pH, la présence de chlorure de potassium, la température et la durée du traitement hydrothermal ont permis de synthétiser une grande variété de dioxyde de titane, avec des surfaces spécifiques et des compositions cristallines très variées. Le pH et la présence de chlorure de potassium vont directement affecter la sphère de coordination octaédrique des atomes de titane en solution et affecter le mécanisme de condensation du dioxyde de titane. Tandis que la température et la durée du traitement hydrothermal vont affecter des mécanismes thermodynamiques et cinétiques de dissolution, puis recristallisation des phases anatase et brookite en phase rutile. Des photocatalyseurs monophasiques (anatase ou rutile), biphasiques (constitués des phases anatase et brookite) et triphasiques, sont ainsi obtenus. L'obtention de photocatalyseurs biphasiques constitués des phases anatase et rutile est toutefois limitée par la formation de la phase brookite. Aussi, un processus de recristallisation en milieu hydrothermal d'une phase pure anatase en rutile a été utilisé pour obtenir de telles compositions cristallines.

Le méthanol étant utilisé comme molécule modèle dans ce travail, les réactions de déshydrogénation et reformage photocatalytique de ce dernier ont fait l'objet d'une attention particulière. Les mécanismes réactionnels ont ainsi été suivis d'un point de vue thermodynamique et cinétique. Les performances du système photocatalytiques ont été optimisées pour obtenir la meilleure vitesse de production en hydrogène possible, afin de pouvoir dimensionner par la suite un système photocatalytique plus important. La méthode de dépôt du cocatalyseur (nanoparticules de platine) et le type de support (TiO_2) vont directement affecter la distribution en taille et la morphologie des particules de platine et, de ce fait, l'activité photocatalytique. Il a ainsi été reporté que à support identique (TiO_2) de petites particules isotropes de platine permettraient d'atteindre une meilleure activité photocatalytique. Toutefois, les photocatalyseurs polyphasiques présentent de meilleures activités photocatalytiques que les photocatalyseurs monophasiques malgré la présence de

Conclusion générale

nanoparticules de platine anisotropes et de taille plus importante. La taille et la morphologie des particules de platine ne semblent pas contrôler la vitesse de production en hydrogène pour de tels catalyseurs. L'effet de « synergie » par transfert de charges photogénérées entre les différentes phases cristallographiques qui constituent les photocatalyseurs polyphasiques est supposé être à l'origine de cette amélioration. Le catalyseur commercial « Evonik P25 » avec photodépôt de nanoparticules de platine à 1,0 pds. %, qui est constitué des phases anatase et rutile, présente les meilleures performances obtenues avec un rendement quantique de 49 % sur la réaction de déshydrogénation photocatalytique du méthanol. Aussi, ce photocatalyseur a été choisi pour réaliser le couplage avec la PEMFC.

En définitive, un système photocatalytique plus important comprenant plusieurs photoréacteurs et plusieurs lampes UV, a été dimensionné et mis en place pour alimenter directement une PEMFC. Le nouveau système photocatalytique a été optimisé au travers de différents paramètres tels que la concentration en photocatalyseur, la teneur en platine et le réactif utilisé. Le méthanol et l'éthanol présentent des performances similaires sur la réaction de déshydrogénation photocatalytique. Les performances de la pile à combustible sous hydrogène photocatalytique sont très proches de celles obtenues sous hydrogène pur, et ce, malgré les impuretés détectées dans l'hydrogène photocatalytique, tel que la présence d'alcools, d'aldéhydes et de dioxyde de carbone. La présence d'impuretés dans l'hydrogène photocatalytique est responsable d'un effondrement des performances de la PEMFC lors de fonctionnement en *dead-end mode* dans le compartiment anodique. Un empoisonnement réversible de la pile à combustible lié à la présence de méthanol et de formaldéhyde, a été détecté après quelques jours d'utilisation. Toutefois, aucun empoisonnement irréversible de la pile à combustible n'a été révélé, après plus de 2700 heures de couplage réparties sur neuf mois. Finalement, une expérience réalisée directement sous irradiation solaire a permis de maintenir une puissance électrique de 0,35 W, correspondant à une densité de puissance, ramenée à la surface optique des photoréacteurs, de 1 mW.cm^{-2} pour le système utilisé. La densité de puissance moyenne d'un panneau photovoltaïque est actuellement de l'ordre de 10 à 20 mW.cm^{-2} . Aussi, le système photocatalytique nécessite encore de nombreuses améliorations, notamment sur sa capacité à absorber plus efficacement les photons sur l'ensemble du spectre solaire et non seulement dans la partie UV. Le développement de photocatalyseurs permettant ce processus demeure un enjeu important de la photocatalyse.

Il serait désormais intéressant de réaliser ce même type d'étude sur la synthèse de photocatalyseurs monophasiques et polyphasiques à partir d'une méthode d'élaboration

différente de la synthèse hydrothermale, en vue de réaliser une étude sur la production d'hydrogène par photocatalyse. La méthode de synthèse choisie peut également affecter les propriétés du photocatalyseur (nombre de sites actifs de surface, cristallinité, espèces résiduelles, ...). Il serait ainsi intéressant de comparer différents photocatalyseurs présentant des compositions similaires issues de méthodes de synthèse différentes. Ce type d'étude permettrait certainement d'apporter des éléments de réponses sur les bonnes performances du P25, qui ne semblent pas liées uniquement à sa composition cristallographique.

Différents effluents pollués pourraient être utilisés pour la production d'hydrogène par photocatalyse. L'étude des différents mécanismes d'empoisonnement du photocatalyseur susceptibles de se présenter en fonction des composés chimiques en présence et l'élaboration de films photocatalytiques utilisables sur de longue période de temps, constitueraient d'autres pas vers la mise en place de systèmes autonomes de production d'électricité par photocatalyse.

Ce travail a permis de montrer qu'il est possible d'alimenter directement une pile à combustible de type PEMFC avec de l'hydrogène produit par photocatalyse, sans étape préalable de purification, ouvrant la voie vers la mise en place de bancs de test pour des applications plutôt de types stationnaires. Si la présence d'impuretés dans l'hydrogène photocatalytique n'affecte pas directement les performances de la PEMFC, la mise en place de purges du compartiment anodique est nécessaire pour limiter l'accumulation de ces composés et maintenir de bonnes performances. En définitive, une partie de l'énergie solaire a été convertie directement en électricité par l'intermédiaire de la photocatalyse.

Bibliographie

- 1 Goudie, A., *The Human Impact on the Natural Environment*, 5th ed. Cambridge : MIT Press, 2000, 1-32.
- 2 BP, *Statistical Review of World Energy*, June 2011.
- 3 Conférence des Nations Unies sur le Commerce Et le Développement (CNUCED), Coup d'œil sur les produits de base, *Groupe spécial sur les produits de base*, Février 2012.
- 4 Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), Mémento sur l'énergie, *Energy Handbook*, 2012.
- 5 Commissariat général au développement durable, Chiffres clés de l'énergie, 2012.
- 6 Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), Bilan 2001 des changements climatiques : Les éléments scientifiques, *Contribution du Groupe de travail I au Troisième Rapport d'évaluation du GIEC 2001*, 2001, 1-20.
- 7 Criqui, P. & Kitous, A., 2010-2020 : une décennie décisive pour l'avenir du climat planétaire, *Economie Appliquée LXV, n°2, Questions pour Rio+20*, 2012, 47-76.
- 8 Lee, D.-H., Toward the clean production of hydrogen: Competition among renewable energy sources and nuclear power, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 15726-15735.
- 9 Armand, M. & Tarascon, J. M., Building better batteries, *Nature*, 2008, 451, 652-657.
- 10 Brodd, R. J., Bullock, K. R., Leising, R. A., Middaugh, R. L., Miller, J. R. & Takeuchi, E., Batteries, 1977 to 2002, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151, K1-K11.
- 11 Strubel, V. Publishable Final Activity Report, *Hydrogen Storage Systems for Automotive Application (STORHY)*, 2008.
- 12 Zheng, J., Liu, X., Xu, P., Liu, P., Zhao, Y., & Yang, J., Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 1048-1057.
- 13 Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. & Hirscher, M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 1121-1140.
- 14 Wang, H., Prasad, A. K. & Advani, S. G., Hydrogen storage systems based on hydride materials with enhanced thermal conductivity, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 290-298.
- 15 Nechaev, Y. S. & Alexeeva, O. K., On the nature, capability and reversibility of hydrogen storage in novel carbon nanomaterials for mobile power units, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28, 1433-1443.
- 16 Iyakutti, K., Kawazoe, Y., Rajarajeswari, M. & Surya, V. J., Aluminum hydride coated single-walled carbon nanotube as a hydrogen storage medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 370-375.
- 17 Wand, G., Fuel cell history, Part One, 2006.

Bibliographie

- 18 Thomas, S. & Zalbowitz, M., Fuel Cells, Green Power, LA-UR-99-3231, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 2000.
- 19 Papageorgopoulos, D., DOE fuel cell technology program overview and introduction to the 2010 fuel cell pre solicitation workshop in DOE fuel cell, in *pre-solicitation workshop*, Department of Energy, Lakewood, Colorado, 2010.
- 20 Song, C. S., Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catalysis Today*, 2002, 77, 17-49.
- 21 Fabian, T., Posner, J. D., O'Hayre, R., Cha, S.-W., Eaton, J. K., Prinz, F. B. & Santiago, J. G., The role of ambient conditions on the performance of a planar, air-breathing hydrogen PEM-Fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2006, 161, 168-182
- 22 Faber, P., Drewnick, F., Piske, J., Kurz, T. & Borrmann, S., Effects of atmospheric aerosol on the performance of environmentally sustainable passive air-breathing PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 17203-17208.
- 23 Antolini, E., The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements, *Applied Energy*, 2011, 88, 4274-4293.
- 24 Huijsmans, J. P. P., van Berkel, F. P. F. & Christie, G. M., Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st century, *Journal of Power Sources*, 1998, 71, 107-110.
- 25 Zhang, X., Chan, S. H., Li, G., Ho, H. K. Li, J. & Feng, Z., A review of integration strategies for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 685-702.
- 26 Alcaide, F., Cabot, P. L. & Brillas, E., Fuel cells for chemicals and energy cogeneration, *Journal of Power Sources*, 2006, 153, 47-60.
- 27 Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C. & Adroher, X. C., A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Applied Energy*, 2011, 88, 981-1007.
- 28 Faghri, A., Li, X. & Bahrami, H., Recent advances in passive and semi-passive direct methanol fuel cells, *International Journal of Thermal Sciences*, 2012, 62, 12-18.
- 29 Merle, G., Wessling, M. & Nijmeijer, K., Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science*, 2011, 377, 1-35.
- 30 National Institute of Standards and Technology (NIST), PEM Fuel Cells, 2006.
- 31 Larminie, J. & Dicks, A., Fuel Cell Systems Explained, *John Wiley & Sons*, 2000, 67-118.
- 32 Wang, Y., Wang, C.-Y. & Chen, K. S., Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 3965-3975.
- 33 Antolini, E., Salgado, J. R. C. & Gonzalez, E. R., The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - A literature review and tests on a Pt-Co catalyst, *Journal of Power Sources*, 2006, 160, 957-968.
- 34 Ismagilov, Z. R., Kerzhentsev, M. A., Shikina, N. V., Lisitsyn, A. S., Okhlopko, L. B., Barnakov, C. N., Sakashita, M., Iijima, T. & Tadokoro, K., Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials, *Catalysis Today*, 2005, 102, 58-66.

- 35 Antolini, E., Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78, 563-573.
- 36 Qi, Z. & Kaufman, A., CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2003, 113, 115-123.
- 37 Mohtadi, R., Lee, W. K., Cowan, S., Van Zee, J. W. & Murthy, M., Effects of hydrogen sulfide on the performance of a PEMFC, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2003, 6, A272-A274.
- 38 Oetjen, H. F., Schmidt, V. M., Stimming, U. & Trila, F., Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143, 3838-3842.
- 39 Debe, M. K., Advanced cathode catalysts and supports for PEM fuel cells, in *2010 Hydrogen program annual merit review and peer evaluation meeting*, Washington DC, 2010.
- 40 Fernandez, J. L., Raghuvver, V., Manthiram, A. & Bard, A. J., Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127, 13100-13101.
- 41 Vante, N. A. & Tributsch, H., Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds, *Nature*, 1986, 323, 431-432.
- 42 Gonzalez-Huerta, R. G., Chavez-Carvayar, J. A. & Solorza-Feria, O., Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2006, 153, 11-17.
- 43 Siegel, J. B., McKay, D. A., Stefanopoulou, A. G., Hussey, D. S. & Jacobson, D. L., Measurement of liquid water accumulation in a PEMFC with dead-ended anode, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155, B1168-B1178.
- 44 Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R. & McGrath, J. E., Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chemical Reviews*, 2004, 104, 4587-4611.
- 45 Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R. & Klett, M. G., Fuel Cell Handbook, 4th ed., *ed Federal Energy Technology Center Department of Energy, Morgantown*, 1998, Ch. 6.1.1, 6-2.
- 46 Rodat, S., Sailer, S., Druart, F., Thivel, P. X., Bultel, Y., & Ozil, P. EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, 40, 911-920.
- 47 Fowler, M. W., Mann, R. F., Amphlett, J. C., Peppley, B. A. & Roberge, P. R., Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 274-283.
- 48 Danilov, V. A. & Tade, M. O., An alternative way of estimating anodic and cathodic transfer coefficients from PEMFC polarization curves, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156, 496-499.
- 49 Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H. & Shen, J., A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *Journal of Power Sources*, 2007, 165, 739-756.
- 50 Nachiappan, N., Kalaighan, G. P. & Sasikumar, G., Influence of methanol impurity in hydrogen on PEMFC performance, *Ionics*, 2013, 19, 517-522.
- 51 Shi, W., Yi, B., Hou, M., Jing, F. & Ming, P., Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anodes, *Journal of Power Sources*, 2007, 165, 814-818.

Bibliographie

- 52 Shi, W., Yi, B., Hou, M. & Shao, Z., The effect of H₂S and CO mixtures on PEMFC performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 4412-4417.
- 53 Papageorgopoulos, D. C. & de Bruijn, F. A., Examining a potential fuel cell poison - A voltammetry study of the influence of carbon dioxide on the hydrogen oxidation capability of carbon-supported Pt and PtRu anodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149, A140-A145.
- 54 de Bruijn, F. A., Papageorgopoulos, D. C., Sitters, E. F. & Janssen, G. J. M., The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes, *Journal of Power Sources*, 2002, 110, 117-124.
- 55 Mohtadi, R., Lee, W. K. & Van Zee, J. W., Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities, *Journal of Power Sources*, 2004, 138, 216-225.
- 56 Brosha, E. L., Rockward, T., Uribe, F. A. & Garzon, F. H., Measurement of H₂S Crossover Rates in Polymer Fuel Cell Membranes Using an Ion-Probe Technique, *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157, B180-B186.
- 57 Halseid, R., Vie, P. J. S. & Tunold, R., Influence of ammonium on conductivity and water content of Nafion 117 membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151, A381-A388.
- 58 Staser, J. A. & Weidner, J. W., Sulfur Dioxide Crossover during the Production of Hydrogen and Sulfuric Acid in a PEM Electrolyzer, *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156, B836-B841.
- 59 Nakagawa, N., Tsujiguchi, T., Sakurai, S. & Aoki, R., Performance of an active direct methanol fuel cell fed with neat methanol, *Journal of Power Sources*, 2012, 219, 325-332.
- 60 Gu, T., Lee, W. K. & Van Zee, J. W., Quantifying the 'reverse water gas shift' reaction inside a PEM fuel cell. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 56, 43-49.
- 61 Hongsirakarn, K., Napapruekchart, T., Mo, X. & Goodwin, J. G., Jr., Effect of ammonium ion distribution on Nafion (R) conductivity, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 644-651.
- 62 Yuan, X.-Z., Li, H., Yu, Y., Jiang, M., Qian, W., Zhang, S., Wang, H., Wessel, S. & Cheng, T. T. H., Diagnosis of contamination introduced by ammonia at the cathode in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 12464-12473.
- 63 Uribe, F. A., Gottesfeld, S. & Zawodzinski, T. A., Effect of ammonia as potential fuel impurity on proton exchange membrane fuel cell performance, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149, A293-A296.
- 64 Pourcelly, G., Oikonomou, A., Gavach, C. & Hurwitz, H. D., Influence of the water-content on the kinetics of counterion transport in perfluorosulfonic membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1990, 287, 43-59.
- 65 Pozio, A., Silva, R. F., De Francesco, M. & Giorgi, L., Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination, *Electrochimica Acta*, 2003, 48, 1543-1549.
- 66 Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R. & Klett, M. G., Fuel Cell Handbook, 4th ed., *ed Federal Energy Technology Center Department of Energy, Morgantown*, 1998, Ch. 2.2.1, 2-17.
- 67 Pan, Y. H., Advanced air-breathing direct methanol fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources*, 2006, 161, 282-289.
- 68 Dotan, C. & Shaviv, N. J., The super-Eddington nature of supermassive stars, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2012, 427, 3071-3080.
- 69 ALPHEA, Marché de l'hydrogène, hors énergies, en France et en Europe, 2009.

- 70 Pivsaev, V. Y., Kuznetsova, M. S., Samsonov, M. V., Ermakov, V. V., Nikulshin, P. A., Pimenov, A. A., Pimerzin, A. A. & Bykov, D. E., Recovery of the diesel fraction of oil sludge by engaging in the deep hydrotreating process for manufacturing ultraclean diesel fuels, *Petroleum Chemistry*, 2013, 53, 164-170.
- 71 Klerke, A., Christensen, C. H., Norskov, J. K. & Vegge, T., Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 2304-2310.
- 72 Schlogl, R., Catalytic synthesis of ammonia - A "never-ending story"?, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, 42, 2004-2008.
- 73 Kozuch, S. & Shaik, S., Kinetic-quantum chemical model for catalytic cycles: The Haber-Bosch process and the effect of reagent concentration, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112, 6032-6041.
- 74 Dry, M. E., Fischer-Tropsch reactions and the environment, *Applied Catalysis a-General*, 1999, 189, 185-190.
- 75 Tavasoli, A., Abbaslou, R. M. M., Trepanier, M. & Dalai, A. K., Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor, *Applied Catalysis a-General*, 2008, 345, 134-142.
- 76 Gharibi, M., Zangeneh, F. T., Yaripour, F. & Sahebdehfar, S., Nanocatalysts for conversion of natural gas to liquid fuels and petrochemical feedstocks, *Applied Catalysis a-General*, 2012, 443, 8-26.
- 77 Vukojevic, S., Trapp, O., Grunwaldt, J. D., Kiener, C. & Schuth, F., Quasi-homogeneous methanol synthesis over highly active copper nanoparticles, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 44, 7978-7981.
- 78 Perez-Zurita, M. J., Cifarelli, M., Cubeiro, M. L., Alvarez, J., Goldwasser, M., Pietri, E., Garcia, L., Aboukais, A. & Lamonier, J. F., Palladium-based catalysts for the synthesis of alcohols, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2003, 206, 339-351.
- 79 Armor, J. N., Catalysis and the hydrogen economy, *Catalysis Letters*, 2005, 101, 131-135.
- 80 Dal Santo, V., Gallo, A., Naldoni, A., Guidotti, M. & Psaro, R., Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production, *Catalysis Today*, 2012, 197, 190-205.
- 81 Pena, M. A., Gomez, J. P. & Fierro, J. L. G., New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis a-General*, 1996, 144, 7-57.
- 82 Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. & Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 2009, 139, 244-260.
- 83 Trimm, D. L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, *Catalysis Today*, 1997, 37, 233-238.
- 84 Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F. & Servili, S., Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review, *Energy*, 2008, 33, 554-570.
- 85 Hohn, K. L. & Schmidt, L. D., Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over Rh-coated spheres, *Applied Catalysis a-General*, 2001, 211, 53-68.
- 86 Pino, L., Recupero, V., Beninati, S., Shukla, A. K., Hegde, M. S. & Bera, P., Catalytic partial-oxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst for application in fuel cell electric vehicles, *Applied Catalysis a-General*, 2002, 225, 63-75.

Bibliographie

- 87 Krummenacher, J. J., West, K. N. & Schmidt, L. D., Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel, *Journal of Catalysis*, 2003, 215, 332-343.
- 88 Palma, V., Ricca, A. & Ciambelli, P., Monolith and foam catalysts performances in ATR of liquid and gaseous fuels, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207, 577-586.
- 89 Balat, H. & Kirtay, E., Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 7416-7426.
- 90 Ahmed, T. Y., Ahmad, M. M., Yusup, S., Inayat, A. & Khan, Z., Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, 2304-2315.
- 91 Kovacs, K. L., Maroti, G. & Rakhely, G., A novel approach for biohydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 1460-1468.
- 92 Kotay, S. M. & Das, D., Biohydrogen as a renewable energy resource - Prospects and potentials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 258-263.
- 93 Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari, G. & Kiros, Y., Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta*, 2012, 82, 384-391.
- 94 Fujiwara, S., Kasai, S., Yamauchi, H., Yamada, K., Makino, S., Matsunaga, K., Yoshino, M., Kameda, T., Ogawa, T., Momma, S. & Hoashi, E., Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor, *Progress in Nuclear Energy*, 2008, 50, 422-426.
- 95 Granovskii, M., Dincer, I. & Rosen, M. A., Life cycle assessment of hydrogen fuel cell and gasoline vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 337-352.
- 96 Yilanci, A., Dincer, I. & Ozturk, H. K., A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35, 231-244.
- 97 Balta, M. T., Dincer, I. & Hepbasli, A., Geothermal-based hydrogen production using thermochemical and hybrid cycles: A review and analysis, *International Journal of Energy Research*, 2010, 34, 757-775.
- 98 National research council and national academy of engineering, The hydrogen economy : opportunities, costs, barriers and R&D needs, *National Academies Press*, 2004, Ch. 8, 91-105.
- 99 Wang, L., Imai, Y., Tanaka, N., Kasahara, S., Kubo, S., Onuki, K., Chen, S., Zhang, P. & Xu, J., Simulation study about the effect of pressure on purification of H₂SO₄ and HIx phases in the iodine-sulfur hydrogen production cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 12967-12972.
- 100 van Helden, W. G. J., van Zolingen, R. J. C. & Zondag, H. A., PV thermal systems: PV panels supplying renewable electricity and heat, *Progress in Photovoltaics*, 2004, 12, 415-426.
- 101 Khaselev, O., Bansal, A. & Turner, J. A., High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 26, 127-132.
- 102 Rzaeva, M. P., Salamov, O. M. & Kerimov, M. K., Modeling to get hydrogen and oxygen by solar water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26, 195-201.

- 103 Wang, Z., Roberts, R. R., Naterer, G. F. & Gabriel, K. S., Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 16287-16301.
- 104 He, D. L., Bultel, Y., Magnin, J. P. & Willison, J. C., Kinetic analysis of photosynthetic growth and photohydrogen production of two strains of *Rhodobacter Capsulatus*, *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 38, 253-259.
- 105 Le Goff, A., Artero, V., Metaye, R., Moggia, F., Jusselme, B., Razavet, M., Tran, P. D., Palacin, S. & Fontecave, M., Immobilization of FeFe hydrogenase mimics onto carbon and gold electrodes by controlled aryldiazonium salt reduction: An electrochemical, XPS and ATR-IR study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 10790-10796.
- 106 Tran, P. D., Le Goff, A., Heidkamp, J., Jusselme, B., Guillet, N., Palacin, S., Dau, H., Fontecave, & M. Artero, V., Noncovalent Modification of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Nickel Complexes: Carbon Monoxide Tolerant Catalysts for Hydrogen Evolution and Uptake, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50, 1371-1374.
- 107 Andreiadis, E. S., Jacques, P.-A., Tran, P. D., Leyris, A., Chavarot-Kerlidou, M., Jusselme, B., Matheron, M., Pecaut, J., Palacin, S., Fontecave, M. & Artero, V., Molecular engineering of a cobalt-based electrocatalytic nanomaterial for H₂ evolution under fully aqueous conditions, *Nature Chemistry*, 2013, 5, 48-53.
- 108 Fujishima, A. & Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, 238, 37.
- 109 Yamada, Y., Matsuki, N., Ohmori, T., Mametsuka, H., Kondo, M., Matsuda, A. & Suzuki, E., One chip photovoltaic water electrolysis device, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28, 1167-1169.
- 110 Herrmann, J.-M., Titania-based true heterogeneous photocatalysis, *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19, 3655-3665.
- 111 He, D., Bultel, Y., Magnin, J.-P., Roux, C. & Willison, J. C., Hydrogen photosynthesis by *Rhodobacter capsulatus* and its coupling to a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2005, 141, 19-23.
- 112 Doerffler, W. & Hauffe, K., Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis*, 1964, 3, 156-170.
- 113 Formenti, M., Juillet, F. & Teichner, S. J., Photooxidation of paraffins and olefins in presence of anatase at ambient temperature. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, 1970, 270, 138.
- 114 Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 2005, 34, 49-65.
- 115 Cazoir, D., Fine, L., Ferronato, C. & Chovelon, J. M., Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235, 159-168.
- 116 Helali, S., Puzenat, E., Perol, N., Safi, M.-J. & Guillard, C., Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation-Adsorption isotherms and kinetics, *Applied Catalysis a-General*, 2011, 402, 201-207.

Bibliographie

- 117 Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C. & Herrmann, J. M., Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51, 183-194.
- 118 Bourgeois, P.-A., Puzenat, E., Peruchon, L., Simonet, F., Chevalier, D., Deflin, E., Brochier, C. & Guillard, C., Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, 128, 171-178.
- 119 Aissa, A. H., Puzenat, E., Plassais, A., Herrmann, J.-M., Haehnel, C. & Guillard, C., Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂. Case study of formaldehyde removal, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 107, 1-8.
- 120 Vildoza, D., Portela, R., Ferronato, C. & Chovelon, J.-M., Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 107, 347-354.
- 121 Zafra, A., Garcia, J., Milis, A. & Domenech, X., Kinetics of the catalytic-oxidation of nitrite over illuminated aqueous suspensions of TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis*, 1991, 70, 343-349.
- 122 Frank, S. N. & Bard, A. J., Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous-solutions at semiconductor powders, *Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81, 1484-1488.
- 123 Sano, T., Puzenat, E., Guillard, C., Geantet, C. & Matsuzawa, S., Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2008, 284, 127-133.
- 124 Deveau, P. A., Arsac, F., Thivel, P. X., Ferronato, C., Delpech, F., Chovelon, J. M., Kaluzny, P. & Monnet, C., Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144, 692-697.
- 125 Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 1999, 53, 115-129.
- 126 Di Paola, A., Cufalo, G., Addamo, M., Ellardita, M. B., Campostrini, R., Ischia, M., Ceccato, R. & Palmisano, L., Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 317, 366-376.
- 127 Cassaignon, S., Koelsch, M. & Jolivet, J. P., From TiCl₃ to TiO₂ nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, 695-700.
- 128 Zhang, J. H., Xiao, X. & Nan, J. M., Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO₂ with an adjustable crystalline structure, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176, 617-622.
- 129 Koelsch, M., Cassaignon, S., Guillemoles, J. F. & Jolivet, J. P., Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 2002, 403, 312-319.
- 130 Linsebigler, A. L., Lu, G. Q. & Yates, J. T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 1995, 95, 735-758.
- 131 Sakata, T. & Kawai, T., Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water, *Chemical Physics Letters*, 1981, 80, 341-344.

- 132 Liu, X., Chen, G. & Su, C., Effects of material properties on sedimentation and aggregation of titanium dioxide nanoparticles of anatase and rutile in the aqueous phase, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363, 84-91.
- 133 Bubacz, K., Tryba, B. & Morawski, A. W., The role of adsorption in decomposition of dyes on TiO₂ and N-modified TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiations, *Materials Research Bulletin*, 2012, 47, 3697-3703.
- 134 Dutta, P. K., Ray, A. K., Sharma, V. K. & Millero, F. J., Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278, 270-275.
- 135 Bischoff, B. L. & Anderson, M. A., Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO₂), 1995, 7, 1772-1778.
- 136 Yin, H. B., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., Sakata, T. & Yanagida, S., Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 1694-1703.
- 137 Cheng, H. M., Ma, J. M., Zhao, Z. G. & Qi, L. M., Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles, *Chemistry of Materials*, 1995, 7, 663-671.
- 138 Krysa, J., Keppert, M., Jirkovsky, J., Stengl, V. & Subrt, J., The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86, 333-339.
- 139 Komarneni, S., Rajha, R. K. & Katsuki, H., Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide, *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 61, 50-54.
- 140 Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E. & Villa, C., Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile, *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**, 2014-2020.
- 141 Yu, J. C., Zhang, L. Z. & Yu, J. G., Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ with a bicrystalline framework, *Chemistry of Materials*, 2002, 14, 4647-4653.
- 142 Yin, H. B., Wada, Y., Kitamura, T., Sumida, T., Hasegawa, Y. & Yanagida, S. Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile TiO₂ using TiCl₄ aqueous solutions, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12, 378-383.
- 143 Li, Y. Z., Lee, N. H., Hwang, D. S., Song, J. S., Lee, E. G. & Kim, S. J., Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl₂ aqueous solution at low temperatures, *Langmuir*, 2004, 20, 10838-10844.
- 144 Kim, S. J., Park, S. D., Jeong, Y. H. & Park, S., Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82, 927-932.
- 145 Testino, A., Bellobono, I. R., Buscaglia, V., Canevali, C., D'Arienzo, M., Polizzi, S., Scotti, R. & Morazzoni, F., Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO₂ by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 3564-3575.
- 146 Yanagisawa, K. & Ovenstone, J., Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: Effects of starting material and temperature, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 7781-7787.

Bibliographie

- 147 Pottier, A., Chaneac, C., Tronc, E., Mazerolles, L. & Jolivet, J. P., Synthesis of brookite TiO_2 nanoparticles by thermolysis of TiCl_4 in strongly acidic aqueous media, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 1116-1121.
- 148 Ellis, J. D., Thompson, G. A. K. & Sykes, A. G., CR-2+ reduction of titanium(IV) - comparisons with CR-2+ reduction of VO-2+ and evidence for a TiO_2^+ structure in aqueous-solutions, pH less-than-or-equal-to 1, *Inorganic Chemistry*, 1976, 15, 3172-3174.
- 149 Castro, A. L., Nunes, M. R., Carvalho, A. P., Costa, F. M. & Florencio, M. H., Synthesis of anatase TiO_2 nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity, *Solid State Sciences*, 2008, 10, 602-606..
- 150 Sun, J., Gao, L. & Zhang, Q. H., Synthesizing and comparing the photocatalytic properties of high surface area rutile and anatase titania nanoparticles, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 1677-1682.
- 151 Ohno, T., Sarukawa, K. & Matsumura, M., Crystal faces of rutile and anatase TiO_2 particles and their roles in photocatalytic reactions, *New Journal of Chemistry*, 2002, 26, 1167-1170.
- 152 D'Elia, D., Beauger, C., Hochepped, J.F., Rigacci, A., Berger, M.H., Keller, N., Keller-Spitzer, V., Suzuki, Y., Valmalette, J.C., Benabdesselam, M. & Achard, P., Impact of three different TiO_2 morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 14360-14373.
- 153 Kho, Y. K., Iwase, A., Teoh, W. Y., Maedler, L., Kudo, A. & Amal, R., Photocatalytic H_2 Evolution over TiO_2 Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 2821-2829.
- 154 Ozawa, T., Iwasaki, M., Tada, H., Akita, T., Tanaka, K. & Ito, S., Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281, 510-513.
- 155 Kawahara, T., Konishi, Y., Tada, H., Tohge, N., Nishii, J. & Ito, S., patterned TiO_2 (anatase)/ TiO_2 (rutile) bilayer-type photocatalyst: Effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2002, 41, 2811.
- 156 Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D. & Abe, R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2010, 216, 179-182.
- 157 Ohtani, B., Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2010, 11, 157-178.
- 158 Nakabayashi, S., Fujishima, A. & Honda, K., Experimental-evidence for the hydrogen evolution site in photocatalytic process on Pt/TiO_2 , *Chemical Physics Letters*, 1983, 102, 464-465.
- 159 Baba, R., Nakabayashi, S., Fujishima, A. & Honda, K., Investigation of the mechanism of hydrogen evolution during photocatalytic water decomposition on metal-loaded semiconductor powders, *Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89, 1902-1905.
- 160 Chen, T., Feng, Z. H., Wu, G. P., Shi, J. Y., Ma, G. J., Ying, P. L. & Li, C., Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO_2 by in situ Fourier transform IR and time-resolved IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 8005-8014.

- 161 Sclafani, A. & Herrmann, J. M., Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1998, 113, 181-188.
- 162 Wu, G., Chen, T., Su, W., Zhou, G., Zong, X., Lei, Z. & Li, C., H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 1243-1251.
- 163 Rosseler, O., Shankar, M. V., Du, M. K. L., Schmidlin, L., Keller, N. & Keller, V., Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion, *Journal of Catalysis*, 2010, 269, 179-190.
- 164 Chiarello, G. L., Ferri, D. & Selli, E., Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *journal of catalysis*, 2011, 280, 168-177.
- 165 Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T. & Haruta, M., Photoassisted hydrogen-production from a water-ethanol solution - a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1995, 89, 177-189.
- 166 Sclafani, A., Mozzanega, M. N. & Pichat, P., Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium-dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1991, 59, 181-189.
- 167 Abrahams, J., Davidson, R. S. & Morrison, C. L., Optimization of the photocatalytic properties of titanium-dioxide, *Journal of Photochemistry*, 1985, 29, 353-361.
- 168 Pichat, P., Mozzanega, M. N., Disdier, J. & Herrmann, J. M., Pt content and temperature effects on the photocatalytic H₂ production from aliphatic-alcohols over Pt TiO₂, *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry*, 1982, 6, 559-564.
- 169 Ohtani, B., Iwai, K., Nishimoto, S. & Sato, S., Role of platinum deposits on titanium(IV) oxide particles: Structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, 3349-3359.
- 170 Kozlova, E. A., Lyubina, T. P., Nasalevich, M. A., Vorontsov, A. V., Miller, A. V., Kaichev, V. V. & Parmon, V. N., Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate, *catalysis communications*, 2011, 12, 597-601.
- 171 Nada, A. A., Barakat, M. H., Hamed, H. A., Mohamed, N. R. & Veziroglu, T. N., Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30, 687-691.
- 172 Lalitha, K., Reddy, J. K., Phanikrishna Sharma, M. V., Kumari, V. D. & Subrahmanyam, M., Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag₂O/TiO₂ catalysts from methanol:water mixtures under solar irradiation: A structure-activity correlation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 3991-4001.
- 173 Kudo, A., Domen, K., Maruya, K. & Onishi, T., photocatalytic activities of TiO₂ loaded with NiO, *Chemical Physics Letters*, 1987, 133, 517-519.

Bibliographie

- 174 Grandcolas, M., Du, M.K.L., Bosc, F., Louvet, A., Keller, N. & Keller, V., Porogen template assisted TiO₂ rutile coupled nanomaterials for improved visible and solar light photocatalytic applications, *Catalysis Letters*, 2008, 123, 65-71.
- 175 Miwa, T., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K., Chand Verma, S. & Sugihara, K., Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 6554-6560.
- 176 Zielińska, B., Borowiak-Palen, E. & Kalenczuk, R. J., Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 1797-1802.
- 177 Herrmann, J. M., Disdier, J. & Pichat, P., Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination, *Chemical Physics Letters*, 1984, 108, 618-622.
- 178 Herrmann, J.-M., Detrimental cationic doping of titania in photocatalysis: why chromium Cr³⁺-doping is a catastrophe for photocatalysis, both under UV- and visible irradiations, *New Journal of Chemistry*, 2012, 36, 883-890.
- 179 Fujihira, M., Satoh, Y. & Osa, T., Heterogeneous photocatalytic reactions on semiconductor-materials .3. effect of pH and Cu²⁺ ions on the photo-fenton type reaction, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1982, 55, 666-671.
- 180 Wu, N.-L. & Lee, M.-S., Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29, 1601-1605.
- 181 Gopidas, K. R., Bohorquez, M. & Kamat, P. V., Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems .16. photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors - charge-transfer processes in colloidal CdS-TiO₂ and CdS-AgI systems. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94, 6435-6440.
- 182 Jang, J. S., Choi, S. H., Kim, H. G. & Lee, J. S., Location and State of Pt in Platinized CdS/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production from Water under Visible Light, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 17200-17205.
- 183 Pichat, P., Herrmann, J. M., Disdier, J., Courbon, H. & Mozzanega, M. N., Photocatalytic hydrogen-production from aliphatic-alcohols over a bifunctional platinum on titanium-dioxide catalyst, *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry*, 1981, 5, 627-636.
- 184 Herrmann, J. M., From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis, *Topics in Catalysis*, 2006, 39, 3-10.
- 185 Yang, Y. Z., Chang, C. H. & Idriss, H., Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh), *Applied Catalysis B-Environmental*, 2006, 67, 217-222.
- 186 Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. & Sumathy, K. A, review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11, 401-425.
- 187 Jing, D., Guo, L., Zhao, L., Zhang, X., Liu, H., Li, M., Shen, S., Liu, G., Hu, X., Zhang, X., Zhang, K., Ma, L. & Guo, P., Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 7087-7097.

- 188 Kawai, T. & Sakata, T., Photocatalytic hydrogen-production from liquid methanol and water, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1980, 15, 694-695.
- 189 Choi, H.-J. & Kang, M., Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO_2 , *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 3841-3848.
- 190 Dickinson, A., James, D., Perkins, N., Cassidy, T. & Bowker, M., The photocatalytic reforming of methanol, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 1999, 146, 211-221.
- 191 Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., Al-Mazroai, L. S., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., Millard, L. & Pedrono, F., Sustainable H_2 gas production by photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 216, 115-118.
- 192 Enea, O., Ali, A. & Duprez, D., Molecular-structure and pH effects on the production of hydrogen from C-1-C-4 aliphatic-alcohols, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1988, 13, 569-572.
- 193 Kawai, M., Kawai, T., Naito, S. & Tamaru, K., The mechanism of photocatalytic reaction over Pt/ TiO_2 : Production of H_2 and aldehyde from gaseous alcohol and water, *Chemical Physics Letters*, 1984, 110, 58-62.
- 194 Kim, J., Choi, W. J. K., Choi, J., Hoffmann, M. R. & Park, H., Electrolysis of urea and urine for solar hydrogen, *Catalysis Today*, 2013, 199, 2-7.
- 195 Bakardjieva, S., Subrt, J., Stengl, V., Dianez, M. J. & Sayagues, M. J., Photoactivity of anatase-rutile TiO_2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 58, 193-202.
- 196 Mietton Ceulemans, E., *Correlations entre l'activité photocatalytique pour la dégradation du méthanol dans l'air, la mobilité des charges photogénérées et les propriétés de surface de TiO_2 pulvérulents et fixes*, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2001.
- 197 Pottier, A. S., Cassaignon, S., Chaneac, C., Villain, F., Tronc, E. & Jolivet, J.P., Size tailoring of TiO_2 anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13, 877-882.
- 198 Jolivet, J.-P., Cassaignon, S., Chaneac, C., Chiche, D. & Tronc, E., Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 46, 299-305.
- 199 Yin, S., Hasegawa, H., Maeda, D., Ishitsuka, M. & Sato, T., Synthesis of visible-light-active nanosize rutile titania photocatalyst by low temperature dissolution-reprecipitation process, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2004, 163, 1-8.
- 200 Tournoux, M., Marchand, R. & Brohan, L., Layered $K_2Ti_4O_9$ and the open metastable $TiO_2(B)$ structure, *Progress in Solid State Chemistry*, 1986, 17, 33-52.
- 201 Zhang, H. Z. & Banfield, J. F., Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO_2 , *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 3481-3487.
- 202 Choi, H.-J., & Kang, M., Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO_2 , *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 3841-3848.
- 203 Zou, Z. G., Ye, J. H., Abe, R. & Arakawa, H., Photocatalytic decomposition of water with Bi_2InNbO_7 , *Catalysis Letters*, 2000, 68, 235-239.

Bibliographie

- 204 Rodriguez, J., Thivel, P. X. & Puzenat, E., Photocatalytic hydrogen production for PEMFC supply: A new issue, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 6344-6348.
- 205 Sun, W., Zhang, S., Liu, Z., Wang, C. & Mao, Z., Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 1112-1117.

Annexes

Annexe I : Fiches JCPDS

TiO₂ rutile :

Name and formula

Reference code:	00-021-1276
Mineral name:	Rutile, syn
Compound name:	Titanium Oxide
Common name:	titania
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P42/mnm
Space group number:	136

a (Å):	4,5933
b (Å):	4,5933
c (Å):	2,9592
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	4,25
Measured density (g/cm ³):	4,23
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	62,43
Z:	2,00
RIR:	3,40

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Corrosion Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern Pharmaceutical Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

Comments

Color: White
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
No impurity over 0.001%. VHN#1#0#0=1132-1187. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed
Optical Data: A=2.9467, B=2.6505, Sign=+
Additional Patterns: Validated by calculated pattern. Optical data on specimen from *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, I 555. Naturally occurring material may be reddish brown
Color: White
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: $R_3R\%=20.3$, Disp.=Std
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25 C.

References

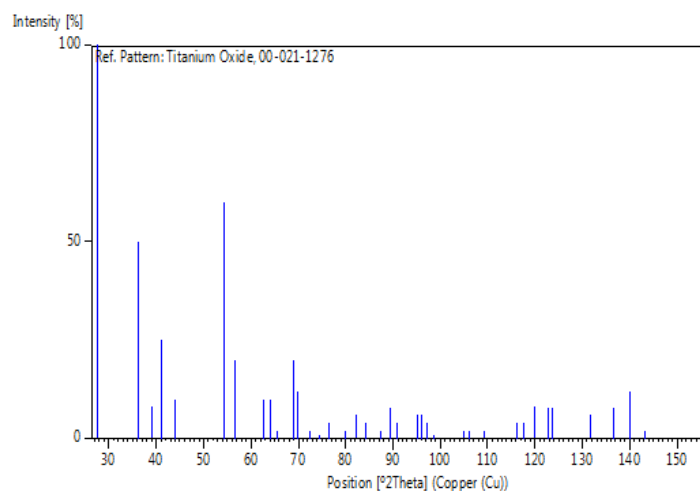
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83, (1969)*
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, I, 575
Other: *IMA Commission on Ore Microscopy QDF*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,24700	27,447	100,0
2	1	0	1	2,48700	36,086	50,0
3	2	0	0	2,29700	39,188	8,0
4	1	1	1	2,18800	41,226	25,0
5	2	1	0	2,05400	44,052	10,0
6	2	1	1	1,68740	54,323	60,0
7	2	2	0	1,62370	56,642	20,0
8	0	0	2	1,47970	62,742	10,0
9	3	1	0	1,45280	64,040	10,0
10	2	2	1	1,42430	65,480	2,0
11	3	0	1	1,35980	69,010	20,0
12	1	1	2	1,34650	69,790	12,0
13	3	1	1	1,30410	72,410	2,0
14	3	2	0	1,27390	74,411	1,0
15	2	0	2	1,24410	76,510	4,0
16	2	1	2	1,20060	79,822	2,0
17	3	2	1	1,17020	82,335	6,0
18	4	0	0	1,14830	84,260	4,0
19	4	1	0	1,11430	87,464	2,0
20	2	2	2	1,09360	89,557	8,0
21	3	3	0	1,08270	90,708	4,0
22	4	1	1	1,04250	95,275	6,0
23	3	1	2	1,03640	96,017	6,0
24	4	2	0	1,02710	97,177	4,0
25	3	3	1	1,01670	98,514	1,0
26	4	2	1	0,97030	105,099	2,0

27	1	0	3	0,96440	106,019	2,0
28	1	1	3	0,94380	109,406	2,0
29	4	0	2	0,90720	116,227	4,0
30	5	1	0	0,90090	117,527	4,0
31	2	1	3	0,88920	120,059	8,0
32	4	3	1	0,87740	122,788	8,0
33	3	3	2	0,87380	123,660	8,0
34	4	2	2	0,84370	131,847	6,0
35	3	0	3	0,82920	136,549	8,0
36	5	2	1	0,81960	140,052	12,0
37	4	4	0	0,81200	143,116	2,0
38	5	3	0	0,78770	155,870	2,0

Stick Pattern



TiO₂ anatase :

Name and formula

Reference code:	00-021-1272
Mineral name:	Anatase, syn
Compound name:	Titanium Oxide
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141

a (Å):	3,7852
b (Å):	3,7852
c (Å):	9,5139
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 3,89

Volume of cell (10⁶ pm³): 136,31

Z: 4,00

RIR: 3,30

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic

Common Phase

Corrosion

Educational pattern

Forensic

Inorganic

Mineral

NBS pattern

Pharmaceutical

Pigment/Dye

Quality: Star (S)

Comments

Color: Colorless

Creation Date: 01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970

Color: Colorless

Additional Patterns: See ICSD 9852 (PDF 01-071-1166)

Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns

Additional Patterns: Validated by calculated pattern

Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25 C.

References

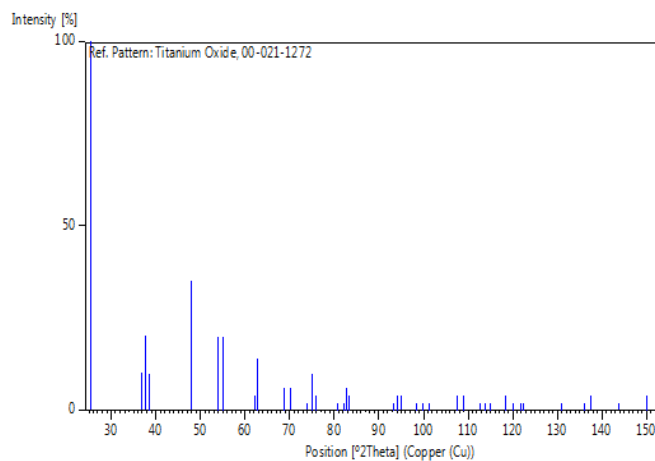
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82, (1969)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,52000	25,281	100,0
2	1	0	3	2,43100	36,947	10,0
3	0	0	4	2,37800	37,801	20,0
4	1	1	2	2,33200	38,576	10,0
5	2	0	0	1,89200	48,050	35,0
6	1	0	5	1,69990	53,891	20,0
7	2	1	1	1,66650	55,062	20,0
8	2	1	3	1,49300	62,121	4,0
9	2	0	4	1,48080	62,690	14,0
10	1	1	6	1,36410	68,762	6,0
11	2	2	0	1,33780	70,311	6,0
12	1	0	7	1,27950	74,031	2,0
13	2	1	5	1,26490	75,032	10,0

14	3	0	1	1,25090	76,020	4,0
15	0	0	8	1,18940	80,727	2,0
16	3	0	3	1,17250	82,139	2,0
17	2	2	4	1,16640	82,662	6,0
18	3	1	2	1,16080	83,149	4,0
19	2	1	7	1,06000	93,221	2,0
20	3	0	5	1,05170	94,182	4,0
21	3	2	1	1,04360	95,143	4,0
22	1	0	9	1,01820	98,319	2,0
23	2	0	8	1,00700	99,804	2,0
24	3	2	3	0,99670	101,221	2,0
25	3	1	6	0,95550	107,448	4,0
26	4	0	0	0,94640	108,963	4,0
27	3	0	7	0,92460	112,841	2,0
28	3	2	5	0,91920	113,861	2,0
29	4	1	1	0,91380	114,909	2,0
30	2	1	9	0,89660	118,439	4,0
31	2	2	8	0,88900	120,104	2,0
32	4	1	3	0,88190	121,725	2,0
33	4	0	4	0,87930	122,336	2,0
34	4	2	0	0,84640	131,036	2,0
35	3	2	7	0,83080	135,998	2,0
36	4	1	5	0,82680	137,391	4,0
37	3	0	9	0,81020	143,888	2,0
38	4	2	4	0,79740	150,039	4,0
39	0	0	12	0,79280	152,634	2,0

Stick Pattern



TiO₂ brookite :

Name and formula

Reference code:	00-029-1360
Mineral name:	Brookite
Compound name:	Titanium Oxide
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti

Chemical formula: TiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pcab
Space group number: 61

a (Å): 5,4558
b (Å): 9,1819
c (Å): 5,1429
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,12
Measured density (g/cm³): 4,14
Volume of cell (10⁶ pm³): 257,63
Z: 8,00
RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Corrosion
Educational pattern
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern
Pharmaceutical
Quality: Star (S)

Comments

Color: Black
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Optical Data: A=2.5831, B=2.5843, Q=2.7004, Sign=+, 2V=~28°
Additional Patterns: To replace 00-016-0617 and validated by calculated pattern
Color: Black
Additional Patterns: See ICSD 36408 (PDF 01-076-1934)
Sample Source or Locality: Specimen from Magnet Cove, Arkansas, USA (USNM 97661)
Analysis: Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%): TiO₂ 80.7, Nb₂O₅ 14.1, FeO 5.53]; Carvalho et al., *Rev. Cien. Geol. Ser. A*, **7** 61 (1974) reports an identical pattern. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25 C. Intensities verified by calculated pattern.

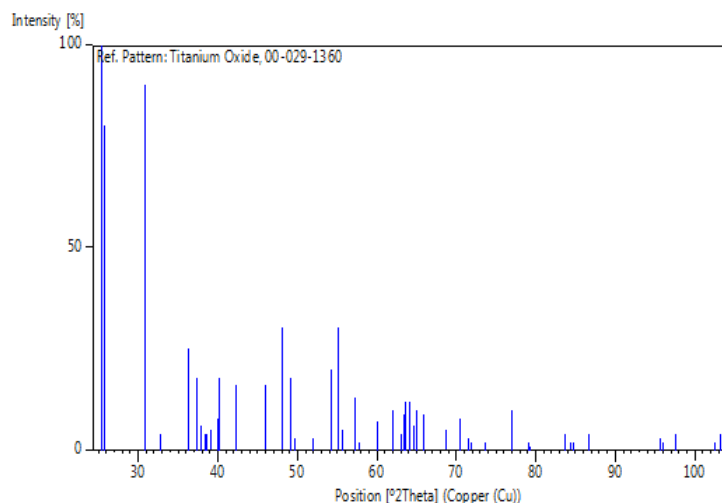
References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25*, **3**, 57, (1964)
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, I, 588, (1944)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	2	0	3,51200	25,340	100,0
2	1	1	1	3,46500	25,689	80,0
3	1	2	1	2,90000	30,808	90,0
4	2	0	0	2,72900	32,791	4,0
5	0	1	2	2,47600	36,252	25,0
6	2	0	1	2,40900	37,297	18,0
7	1	3	1	2,37000	37,934	6,0
8	2	2	0	2,34400	38,371	4,0
9	2	1	1	2,33200	38,576	4,0
10	0	4	0	2,29600	39,205	5,0
11	1	1	2	2,25400	39,967	8,0
12	0	2	2	2,24400	40,153	18,0
13	2	2	1	2,13300	42,340	16,0
14	0	3	2	1,96850	46,072	16,0
15	2	3	1	1,89340	48,012	30,0
16	1	3	2	1,85140	49,173	18,0
17	2	1	2	1,83320	49,694	3,0
18	2	4	0	1,75680	52,012	3,0
19	3	2	0	1,69080	54,205	20,0
20	2	4	1	1,66170	55,234	30,0
21	1	5	1	1,64860	55,711	5,0
22	1	1	3	1,60980	57,176	13,0
23	2	3	2	1,59680	57,685	2,0
24	1	2	3	1,54080	59,991	7,0
25	0	5	2	1,49420	62,065	10,0
26	1	6	0	1,47290	63,065	4,0
27	3	1	2	1,46560	63,416	9,0
28	2	5	1	1,46090	63,643	12,0
29	2	0	3	1,45150	64,104	12,0
30	1	3	3	1,44150	64,603	6,0
31	2	1	3	1,43360	65,003	10,0
32	1	6	1	1,41670	65,876	9,0
33	4	0	0	1,36400	68,768	5,0
34	3	3	2	1,33580	70,432	8,0
35	4	0	1	1,31860	71,490	3,0
36	2	3	3	1,31160	71,931	2,0
37	0	0	4	1,28520	73,648	2,0
38	0	2	4	1,23810	76,949	10,0
39	4	3	1	1,21070	79,025	2,0
40	1	2	4	1,20740	79,283	1,0
41	3	3	3	1,15520	83,643	4,0
42	0	8	0	1,14800	84,288	2,0
43	4	4	1	1,14320	84,724	2,0
44	0	4	4	1,12170	86,743	4,0
45	5	2	1	1,03990	95,590	3,0
46	2	8	1	1,03660	95,993	2,0
47	3	2	4	1,02370	97,609	4,0
48	1	2	5	0,98730	102,559	2,0
49	3	7	2	0,98290	103,201	4,0

Stick Pattern



K₂Ti₄O₉ :

Name and formula

Reference code:	00-027-0447
Compound name:	Potassium Titanium Oxide
PDF index name:	Potassium Titanium Oxide
Empirical formula:	K ₂ O ₉ Ti ₄
Chemical formula:	K ₂ Ti ₄ O ₉

Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
-----------------	------------

a (Å):	12,7400
b (Å):	3,7990
c (Å):	8,9300
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	104,1000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	3,28
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	419,18
Z:	2,00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic
Quality:	Blank (B)

Comments

Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Additional Patterns:	To replace 00-013-0447
Deleted Or Rejected By:	Deleted by 00-032-0861; McMurdie parcel 7/89.

References

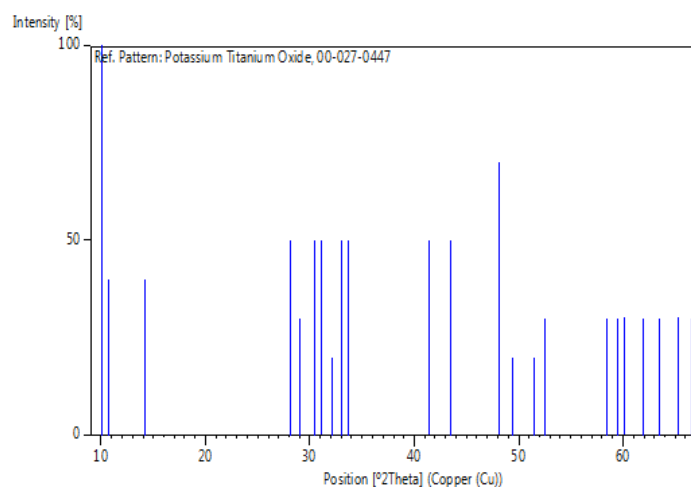
Primary reference:

Easteal, Udy., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3956, (1973)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	8,80000	10,044	100,0
2	-1	0	1	8,25000	10,715	40,0
3	2	0	0	6,23000	14,205	40,0
4	-2	1	1	3,17200	28,109	50,0
5	4	0	0	3,07100	29,053	30,0
6	2	1	1	2,93900	30,389	50,0
7	-1	1	2	2,87900	31,038	50,0
8	3	1	0	2,78800	32,078	20,0
9	4	0	1	2,71000	33,027	50,0
10	1	0	3	2,66000	33,666	50,0
11	1	1	3	2,17600	41,464	50,0
12	5	1	0	2,08100	43,451	50,0
13	4	0	3	1,89100	48,077	70,0
14	-1	2	1	1,84300	49,412	20,0
15	-1	0	5	1,77500	51,440	20,0
16	0	2	2	1,74200	52,488	30,0
17	-8	0	2	1,57900	58,397	30,0
18	-7	1	3	1,55300	59,472	30,0
19	5	1	3	1,53900	60,069	30,0
20	-4	2	3	1,49600	61,982	30,0
21	-8	1	1	1,46500	63,445	30,0
22	0	2	4	1,42700	65,341	30,0
23	7	1	2	1,40400	66,548	30,0

Stick Pattern



Compound name: Potassium Chloride
 PDF index name: Potassium Chloride
 Empirical formula: ClK
 Chemical formula: KCl

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225

a (Å): 6,2770
 b (Å): 6,2770
 c (Å): 6,2770
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm³): 1,99
 Volume of cell (10⁶ pm³): 247,32
 Z: 4,00
 RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Pharmaceutical
 Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Colorless
 Creation Date: 01/01/1970
 Modification Date: 01/01/1970
 Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card
 Color: Colorless
 Melting Point: 770
 Optical Data: B=1.490.

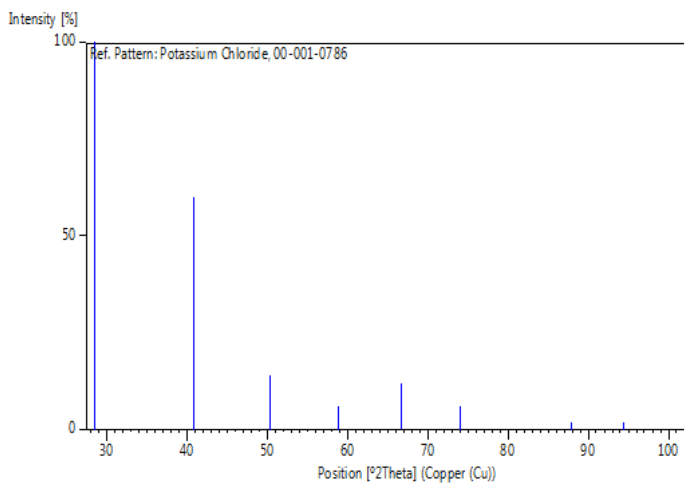
References

Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)
 Unit cell: *Archs. Sci. Geneve*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	3,13000	28,494	100,0
2	2	2	0	2,21000	40,798	60,0
3	2	2	2	1,81000	50,375	14,0
4	4	0	0	1,57000	58,765	6,0
5	4	2	0	1,40000	66,763	12,0
6	4	2	2	1,28000	73,997	6,0
7	4	4	0	1,11000	87,889	2,0
8	6	0	0	1,05000	94,381	2,0
9	6	2	0	0,99000	102,170	2,0

Stick Pattern



Pt :

Name and formula

Reference code:	00-004-0802
Mineral name:	Platinum, syn
Compound name:	Platinum
PDF index name:	Platinum
Empirical formula:	Pt
Chemical formula:	Pt

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225

a (Å):	3,9231
b (Å):	3,9231
c (Å):	3,9231
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	21,47
Measured density (g/cm ³):	21,37
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	60,38
Z:	4,00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic
	Common Phase
	Educational pattern
	Forensic

Quality: Inorganic
Mineral
NBS pattern
Star (S)

Comments

Color: Light gray metallic
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Color: Light gray metallic
Sample Preparation: Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, and estimated to be more than 99.99% pure
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 26 C
Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: $RR_2R_e=70.3$, Disp.=16, $VHN_{50}=122-129$, Color values=.318, .324, 70.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

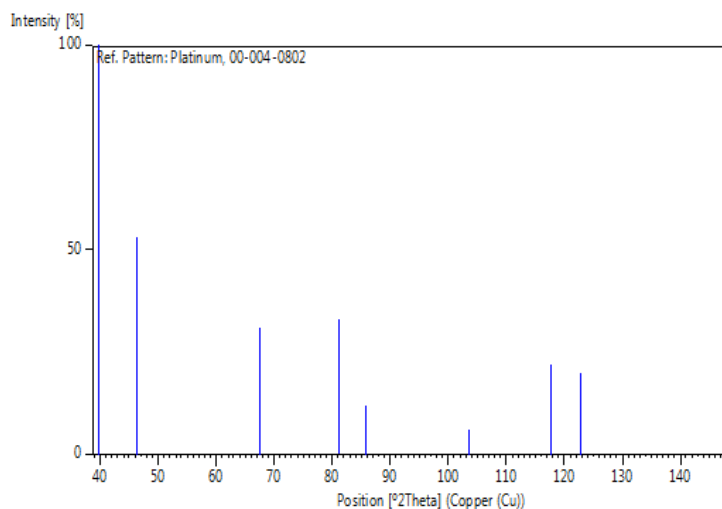
References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I*, 31, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,26500	39,765	100,0
2	2	0	0	1,96160	46,244	53,0
3	2	2	0	1,38730	67,456	31,0
4	3	1	1	1,18260	81,289	33,0
5	2	2	2	1,13250	85,715	12,0
6	4	0	0	0,98080	103,512	6,0
7	3	3	1	0,90000	117,716	22,0
8	4	2	0	0,87730	122,812	20,0
9	4	2	2	0,80080	148,272	29,0

Stick Pattern



Annexe II : Distributions en taille des particules de platine

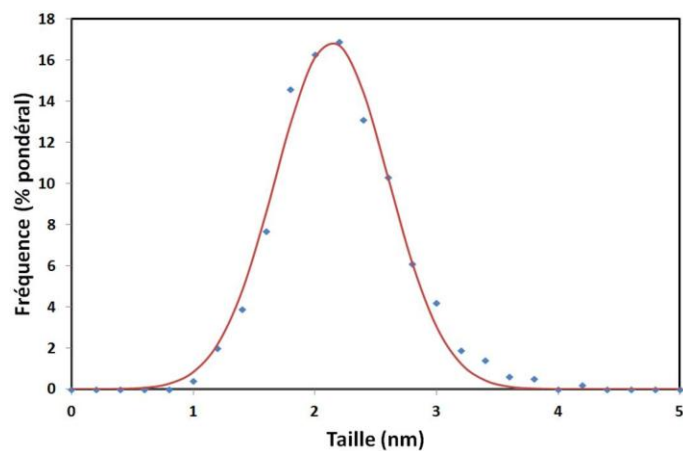


Figure 1 : support "c", imprégnation à échange d'ions

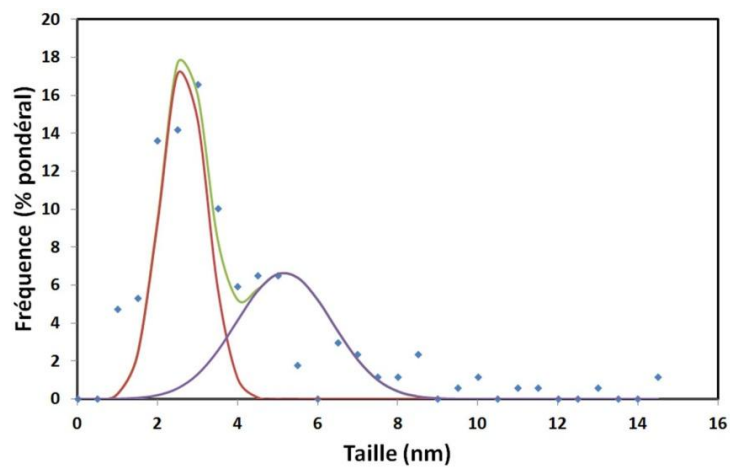


Figure 2 : support "c", imprégnation à humidité naissante

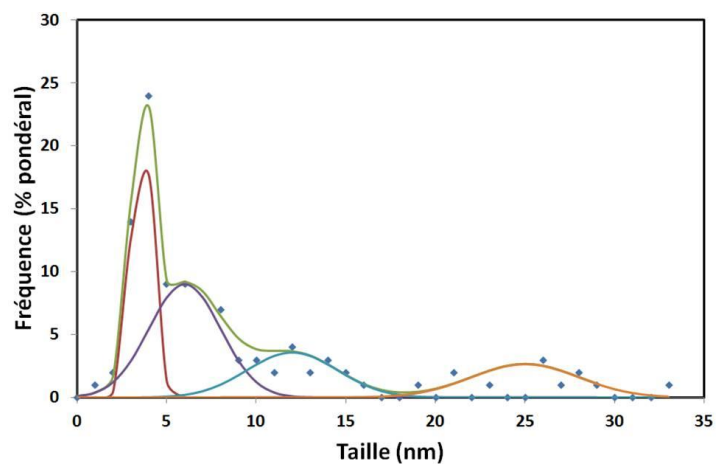


Figure 3 : support "P25", imprégnation à échange d'ions

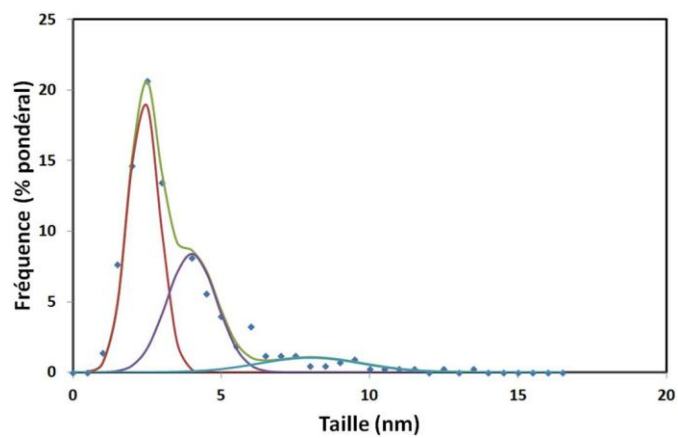


Figure 4 : support "P25", imprégnation à humidité naissante

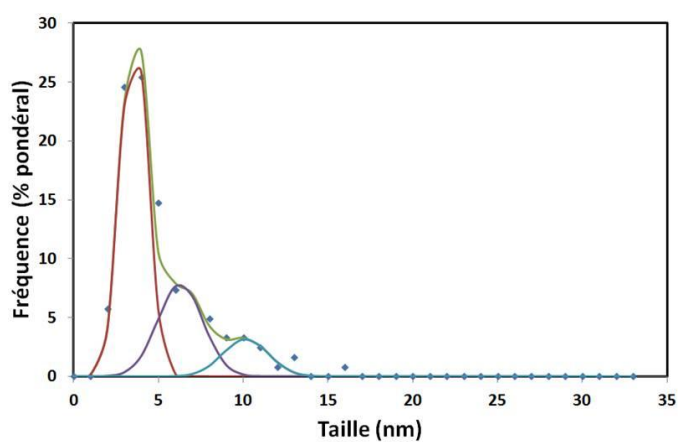


Figure 5 : support "P25", photodépôt

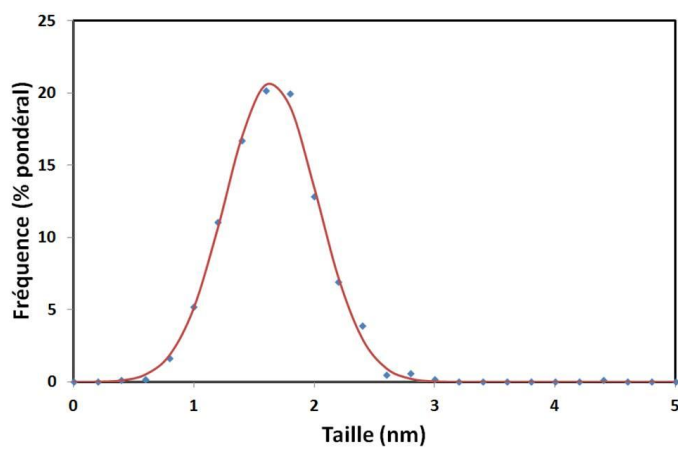


Figure 6 : Support "g", imprégnation à échange d'ions

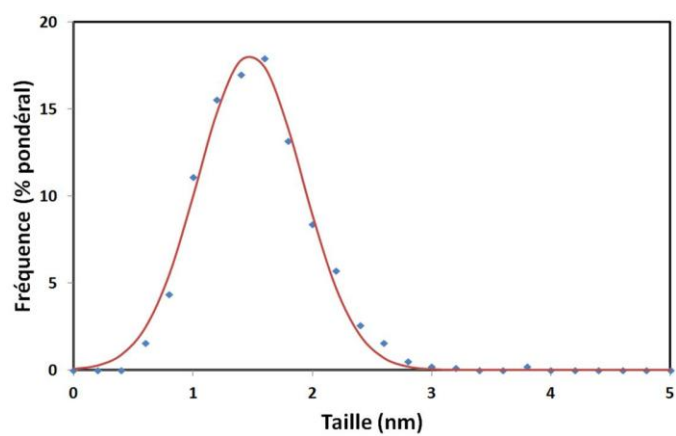


Figure 7 : Support “h”, imprégnation à échange d’ions

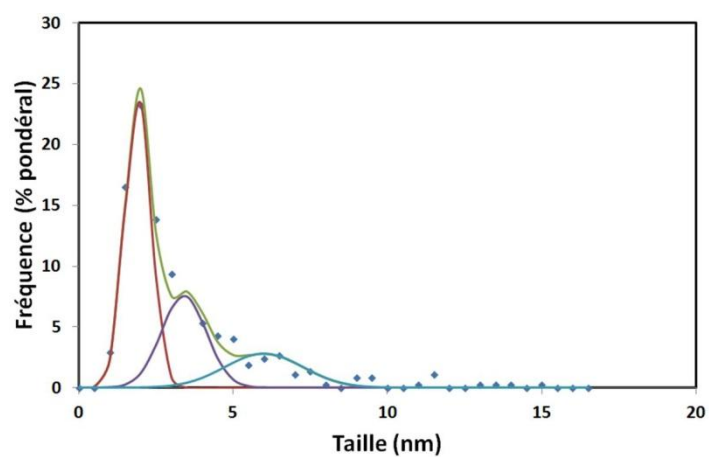


Figure 8 : Support “n”, imprégnation à échange d’ions

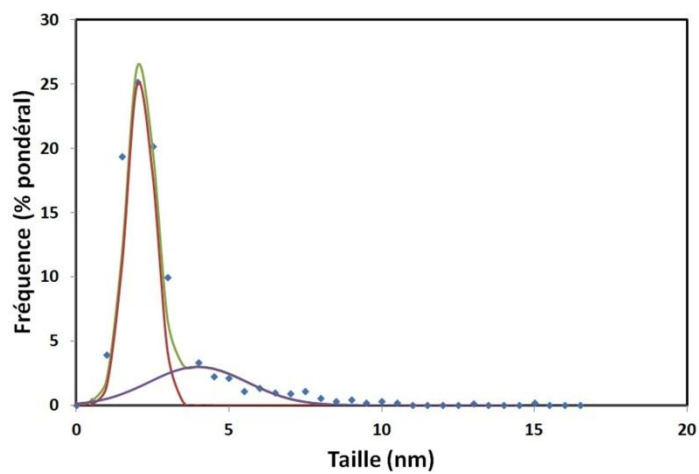


Figure 9 : Support “o”, imprégnation à échange d’ions

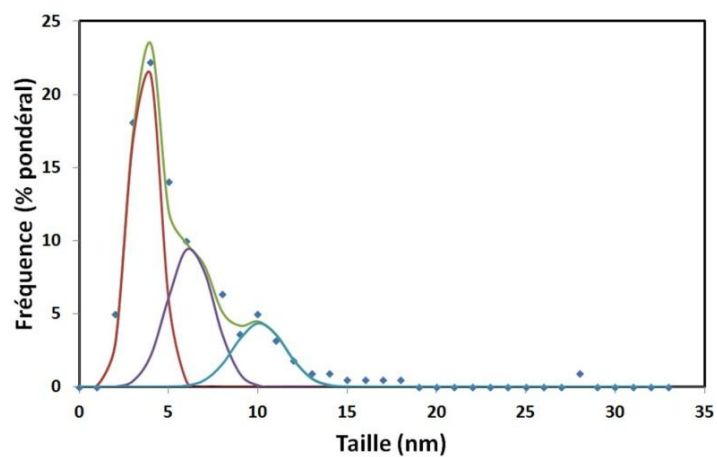


Figure 10 : Support "r", imprégnation à échange d'ions

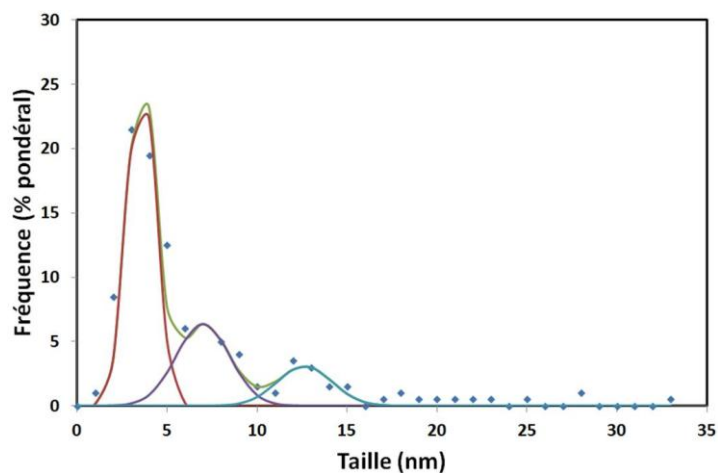


Figure 11 : Support "s", imprégnation à échange d'ions

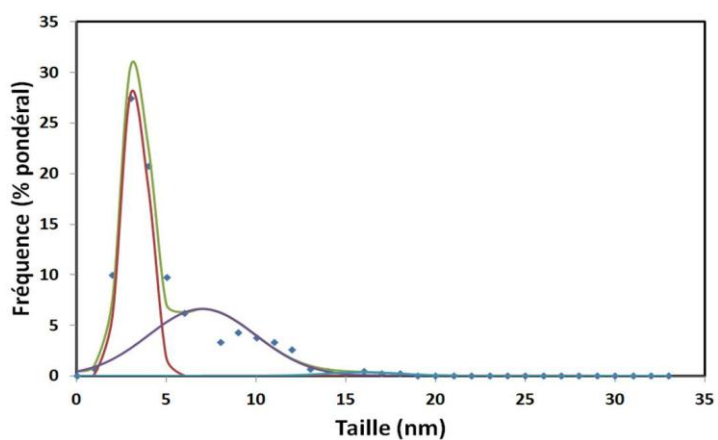


Figure 12 : Support "v", imprégnation à échange d'ions

Titre : Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible

Résumé

Le contexte énergétique actuel est favorable au développement de sources renouvelables d'énergie électrique. Cette étude reporte l'alimentation directe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton par de l'hydrogène issue de réactions photocatalytiques de reformage et de déshydrogénation d'alcools. Le méthanol est utilisé comme molécule modèle.

La vitesse de production en hydrogène a été optimisée en jouant sur des paramètres intrinsèques aux systèmes photocatalytiques, telles que la concentration en catalyseur (TiO_2), la teneur en cocatalyseur (nanoparticules de platine), l'influence du flux de photons, la température, la vitesse d'agitation ou encore le choix du photocatalyseur.

Aussi, une méthode de synthèse hydrothermale permettant l'obtention d'une grande variété de TiO_2 monophasiques et polyphasiques, avec des compositions et des structures cristallines différentes, a été utilisée. Le dépôt du cocatalyseur (Pt) a été appliqué à partir de différentes méthodes (photodépôt, imprégnation à humidité naissante et à échange d'ions). Les activités photocatalytiques des catalyseurs ont été reliées à leurs propriétés physicochimiques.

Les performances de la pile à combustible sous hydrogène photocatalytique, ont été suivies. Finalement, une expérience réalisée directement sous irradiation solaire a permis de maintenir une puissance électrique, ramenée à la surface optique des photoréacteurs, de $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur plusieurs heures.

Mots clés : Photocatalyse, Production d'hydrogène, Pt/ TiO_2 , Pile à combustible, couplage

Title: Hydrogen production by photocatalysis and electrochemical conversion in fuel cell

Abstract

The current energy context plays a significant role on the renewable energy sources development. This study reports the direct feeding of a proton exchange membrane fuel cell with hydrogen produced from photocatalytic reforming and dehydrogenation of alcohols. Methanol was used as model feedstock.

The hydrogen production rate was optimized by varying such parameters such as, photocatalyst concentration (TiO_2), cocatalyst loading (platinum nanoparticles), the photon flux, the temperature, the stirring rate and the photocatalyst kind. Thus, hydrothermal synthesis was used to obtain various kinds of TiO_2 monophasic and polyphasic, with various crystalline structures and compositions. Platinum nanoparticles were deposited using various methods (photodeposition, wetness and ions exchange impregnation). Photocatalytic activities were correlated to catalyst physicochemical properties.

Fuel cell performances, fed with photocatalytic hydrogen, were checked. Finally, the electric power reached 1 mW cm^{-2} of photoreactors optical area, for few hours, under solar irradiation.

Key words: Photocatalysis, Hydrogen production, Pt/ TiO_2 , fuel cell, coupling